ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-STOCKHOLM, BECKMANN-BERLIN, BERTHELOT-PARIS, BREDIG-KARLSRUHE, BRÜHL-HEIDELBERG, COHEN-UTRECHT, GOLDSCHMIDT-KRISTIANIA, GULDBERG-KRISTIANIA, GUYE-GENF, HABER-BERLIN, HANTZSCH-LEIPZIG, HORSTMANN-HEIDELBERG, LANDOLT-BERLIN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LEHMANN-KARLSRUHE, MENDELEJEFF-ST. PETERSBURG, MENSCHUTKIN-ST. PETERSBURG, L. MEYER-HEIDELBERG, V. MEYER-HEIDELBERG, NERNST-BERLIN, NILSON-STOCKHOLM, NOYES-PASADENA, PETTERSSON-STOCKHOLM, PFAUNDLER-GRAZ, RAMSAY-LONDON, RAOULT-GRENOBLE, RICHARDS-CAMBRIDGE, SCHIFF-MODENA, SPRING-LÜTTICH, STOHMANN-LEIPZIG, THOMSEN-KOPENHAGEN, THORPE-LONDON, WAAGE-KRISTIANIA, WALDEN-ROSTOCK, WEGSCHEIDER-WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

102. BAND, 3./4. HEFT

MIT 19 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1922

Ausgegeben am 12. September 1922

Inhalt.

Ein elektrolytischer Stromverstärkungseffekt, ein neuer elektrolytischer Verdrängungseffekt und der Zusammenhang zwischen Elektrolyse und Elektronenemission im Vakuum. III.[1]

Von

D. Reichinstein.

Nach gemeinsam mit M. Rothschild ausgeführten Versuchen.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 6. 22.)

Allgemeines.

In den ersten zwei Teilen dieser Arbeit suchte ich das physikalisch-chemische Wesen des neuen Verdrängungseffektes, die Analogie zwischen denselben und der Elektronenemission im Vakuum, sowie den inneren Zusammenhang zwischen dem neuen Verdrängungseffekt und der Elektrolyse bei überlagertem Wechselstrom, wie auch Detektorwirkung von elektrolytischen Zellen, festzustellen.

In dieser Mitteilung lasse ich endgültige Versuche über den neuen Verdrängungseffekt und verwandte Gebiete folgen.

Und trotzdem, infolge eines in der zweiten Mitteilung begangenen methodologischen Fehlers, die galvanische Polarisation der Elektronenemission im Vakuum (wie man unten sehen wird) noch nicht experimentell mit Hilfe der Kommutatoranordnung (bei der experimentell erzielbaren Kommutatorfrequenz) zugänglich gemacht werden kann, liefert diese Arbeit ein Resultat, welches das eingangs aufgestellte Problem vollständig auflöst.

Dieses Resultat möge folgendermassen formuliert werden:

Der neue Verdrängungseffekt liefert den Beweis, dass z. B. nicht eine Oxydschicht die Passivitätserscheinungen bedingt, sondern dass demselben eine solche chemische Um-

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 457 (1920); **99**, 275 (1921).

satzgeschwindigkeit zugrunde liegt, bei welcher ein Sinken der Konzentration eines an der Reaktion teilnehmenden Stoffes zur Erhöhung der Geschwindigkeit führt: der neue Effekt löst weiter das Problem der elektrolytischen Detektoren mit Vorschaltung einer fremden Stromquelle, und weil derselbe nicht nur zu einer Stromverstärkung, sondern auch einer Energieverstärkung führt (siehe unten), so bringt es dadurch den neuen elektrolytischen Verstärkungseffekt, dem bekannten Verstärkungseffekt bei der Elektronenemission im Vakuum, näher.

Zum besseren Verständnis der unten folgenden Beschreibung wird es nützlich sein, die Etappen der geschichtlichen Entwicklung der Entdeckung anzudeuten:

1. Im Jahre 1914 habe ich hervorgehoben, dass der sogenannte elektrische Reaktionseffekt von Haber und Just, d. h. die Abgabe von Elektronen seitens eines Metalls bei seiner Reaktion mit einem Gase, so behandelt werden muss, wie die Erscheinung des Leuchtens des Phosphors in einer Sauerstoffatmosphäre; mit anderen Worten, dass die Elektronenemission vom Standpunkte des Verdrängungsprinzips beschrieben werden muss[1]).

2. Unabhängig davon suchte Herr Irving Langmuir, ebenso im Jahre 1914, die Abweichungen der Erscheinungen der thermischen Elektronenemission im extremen Vakuum vom Richardsoneffekt, welchen, beiläufig erwähnt, ich in allgemeinerer Form mit Hilfe der van 't Hoffschen Gleichung der Reaktionsisochore abgeleitet habe, mit Hilfe der Oxydtheorie der Passivität zu beschreiben. Aber schon in den Jahren 1916 und 1917 merkt er selbst das Unzulängliche dieser Forschungsweise, apelliert an die Adsorptionslehre, sucht die Schwierig-

[1]) Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 408 (1914). Das Verdrängungsprinzip wurde von mir bereits im Jahre 1910, bei der Beschreibung der negativen Depolarisation der Wasserstoffabscheidung an einer Palladiumkathode bei Gegenwart von Zinksalzen, entdeckt. Seine erste quantitative Formulierung habe ich im Jahre 1913 entwickelt. Seit damals diente das neue Prinzip zur Aufdeckung und Beschreibung vieler Naturerscheinungen. In kurzer Zeit hoffe ich mit seiner Hilfe die allgemeinen Differentialgleichungen der chemischen Kinetik der heterogenen Systeme, sowie speziell die allgemeinen Gleichungen der Adsorptionsisotherme, angeben zu können. Speziell was die Adsorptionserscheinungen betrifft, so beschreibt zwar das Verdrängungsprinzip dieselben rein phänomenologisch: diese Beschreibung ist aber beim heutigen Stande der physikalischen Forschung viel weitgehender als die Bestrebungen dieselben mechanistisch zu beschreiben, welche (wenn sie auch hie und da einen teilweisen Erfolg erzielen), zu einer Prognose auf diesem Gebiete unfähig sind.

keiten des Problems der Elektronenemission durch die Adsorptionserscheinungen zu beschreiben, und kommt zu einem neuen Adsorptionsgesetz und glaubt, dass dasselbe im Einklang steht und erweitert das Reichinsteinsche Verdrängungsprinzip[1]).

3. Durch diese, Langmuirs Versuche, auf die Elektronenemission, speziell auf die Stromverstärkungserscheinungen der Elektronenröhre aufmerksam gemacht, suchte ich die Analogie zwischen den elektrolytischen Passivitätserscheinungen und der Elektronenemission im Vakuum näher zu bringen, zumal das Verdrängungsprinzip einen reinen elektrochemischen Stromverstärkungseffekt einerseits voraussagen lässt, und andererseits lässt sich zwischen diesem elektrolytischen Stromverstärkungseffekt und der Lilienfeldschen Beschreibung der hochevakuierten, von ihm konstruierten Röntgenröhre, ein Zusammenhang herausfühlen.

Um nachzuweisen, dass der neue elektrolytische Stromverstärkungseffekt einen Verdrängungseffekt darstellt, genügt es, den Beweis zu erbringen, dass nach der Entpolarisierung der elektrolytischen Zelle, d. h. nach der Verkleinerung der Konzentration von Sauerstoff an der Anode, der darauf folgende Polarisierungsstrom eine Vergrösserung erfährt.

Man denke sich den Kommutator in der Kommutatoranordnung in Rotation und soll dabei i_1 diejenige effektive Stromstärke sein, welche im Kreise I (siehe unten) herrschte, bevor der Entpolarisierungskreis geschlossen war; i_2 soll diejenige Stromstärke sein, welche im Kreise I sich nach dem Schliessen des Entpolarisierungskreises eingestellt hat; i_3 soll dabei den effektiven Entpolarisierungsstrom darstellen. Dann ist $i_2 - i_1$ viel grösser als i_3. Dieser Mehrstrom $i_2 - i_1 - i_3$ stellt die Geschwindigkeit des aktiven Vorganges dar (z. B. die Umwandlung der nunmehr aktivierten Metallanode in Metallionen), welche nach dem Verdrängungsprinzip mit der Verkleinerung der Sauerstoffkonzentration an der Anode wachsen kann.

Man sieht daraus, dass zur Charakterisierung des neuen Verdrängungseffektes, als einen solchen, nur das Verhältnis der Ströme und nicht der Energien massgebend ist; um aber den neuen Effekt näher in Zusammenhang mit dem Vorgang in der Hochvakuumröhre zu bringen, muss der Beweis erbracht werden, dass auch die durch die Entpolarisierungsenergie ausgelöste Energie im Kreise I viel grösser ist als die erstere. Eine solche Messung stösst insofern auf Schwierigkeiten, als im Polarisierungskreis I nur eine Differenz von zwei elektro-

[1]) Literatur darüber siehe in der ersten diesbezüglichen Mitteilung.

motorischen Kräften als die wirksame EMK des Kreises auftritt, dagegen im Entpolarisierungskreis die volle Polarisationsspannung als die wirksame EMK sich austobt. Es gelingt aber ohne Schwierigkeiten durch Vergrösserung des Widerstandes des Polarisationskreises, $i_2 - i_1$ auf die Hälfte herabzusetzen, und somit den Widerstand, sowie auch folglich die sich dort betätigende EMK festzustellen. Wie man unten sehen wird, ist es gelungen, das Verhältnis zwischen $i_2 - i_1$ zu i_3 auf etwa 300, und das Verhältnis der Energien dieser beiden Kreise auf etwa 153 zu bringen.

Der neue Verdrängungseffekt löste unter anderem auch das Problem der elektrolytischen Detektoren mit Vorschaltung einer fremden Stromquelle. Die Wirkung derselben wollte nach Brandes und Zenneck so verstanden werden, dass es sich hier lediglich um einen Gleichrichter handelt, der für sich allein unvollkommen ist, dagegen bei Vorschaltung einer fremden Stromquelle ein grösserer Teil des Wechselstromes in Gleichstrom verwandelt wird, was nach diesen Autoren so geschehe, dass infolge der Vorschaltung der fremden Stromquelle die Ventilwirkung sich im günstigeren Teil der statischen Charakteristik abspiele.

Im Gegensatz dazu nach dem neuen Verdrängungseffekt, weil der negative Stromstoss des Wechselstromes die Konzentration eines an der Reaktion sich beteiligenden Stoffes herabsetzt, führt dieser Umstand zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. des Stromes: Wechselstrom ist somit eine Reagenz auf Passivität. Was nun die Beweisführung betrifft, so suchte ich zuerst in den Mitteilungen 1 und 2 die Versuche so zu gestalten, dass der durch den überlagerten Wechselstrom ausgelöste Gleichstrom stärker sein soll, als der Wechselstrom selbst. Allein Versuche dieser Art stossen insofern auf Schwierigkeiten, als es dazu notwendig ist, den Widerstand desjenigen Kreises, in welchem der ausgelöste Gleichstrom auftritt, möglichst klein zu machen.

In dieser Arbeit wurde dagegen ein einfacherer Weg eingeschlagen. Ich suchte nämlich die Energien miteinander zu vergleichen, was auch ohne weiteres zum positiven Resultat führte. Es bestätigte sich somit, was ich bereits in der ersten Mitteilung hervorgehoben habe, dass nicht die statische Charakteristik, sondern die dynamische für die elektrolytischen Detektoren massgebend ist. Und der in der ersten Mitteilung aufgestellte Satz (1. Mitteilung, Zusammenfassung der Hauptresultate, S. 506): Die Schlömilchzelle mit dahinter geschalteter Stromquelle ist nicht nur ein Detektor, sondern gleich-

zeitig bereits ein Verstärker, findet somit seine experimentelle Bestätigung.

Was nun den kondensatorischen Kommutatoreffekt betrifft, so muss bemerkt werden, dass dort, wo der scheinbare Widerstand des Versuchssystems (unten mit Z bezeichnet) relativ gering ist, dieser Effekt keineswegs die Untersuchungen der Polarisationsverhältnisse mit Hilfe des Kommutators beeinträchtigt. So sind die früher von mir beschriebenen Polarisationsverhältnisse der lichtempfindlichen Selenzelle, weil der scheinbare Widerstand derselben relativ klein ist, richtig. Falsch sind dagegen die in der zweiten Mitteilung beschriebenen Polarisationsverhältnisse der Elektronenröhre, sowie die früher beschriebenen Polarisationsverhältnisse der Graphit- und Goldstriche auf mattierten Glasplatten.

Wie man aber unten sehen wird, lassen sich auch in diesen Fällen (durch Vertauschen des Versuchssystems mit einem Ohmschen Widerstand, der dem scheinbaren Widerstand des Versuchssystems gleich ist) richtige Resultate mit Hilfe der Kommutatoranordnung erzielen.

Der kondensatorische Kommutatoreffekt.

Versuchsreihe 1. Bei diesen Versuchen war im Kreise II der Fig. 1 keine Stromquelle eingeschaltet ($Q_2 = 0$). Der Kommutator RK machte 2800 Kommutierungen pro Sekunde; U_1 und U_3 waren geschlossen, dagegen U_2 offen ($W_2 = 0$). In der Tabelle 1 stehen unter Q_1 die Spannungen der Stromquelle in Volt, und unter A_2 die entsprechenden Stromstärken in Ampere.

Tabelle 1.

Q_1	A_2
100	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$
80	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$
50	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$
20	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$
4	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$

Versuchsreihe 2. Der Kommutator machte 360 Kommutierungen pro Sekunde. U_2 wurde nun geschlossen. Aber an Stelle des Versuchssystems Z wurden verschiedene selbstinduktions- und kapazitätsfreie Widerstände (Graphitwiderstände in Ohm) eingeschaltet (W_1). Auch W_2 bestand aus ähnlichen Widerständen. Im übrigen wurden die Bedingungen der Versuchsreihe 1 beibehalten.

Es stellt sich somit heraus, dass die kondensatorische Wirkung der Bürste, welche nacheinander beide Kommutatorscheiben berührt, einen Strom i_2 verursacht, welcher nahezu linear mit der EMK von Q_1 und mit der Umdrehungsgeschwindigkeit des Kommutators, wächst. Eine Untersuchung eines Systems Z auf die Grösse des von ihm, bei bestimmten Bedingungen gelieferten Polarisationstromes (i_2), ist somit nur so möglich, dass man zuerst den scheinbaren Widerstand des Systems Z (nämlich W_1) bestimmt, an Stelle von Z dann einen entsprechenden selbstinduktionsfreien und kapazitätsfreien Ohmschen Widerstand schaltet, den Strom i_2 beim geschlossenen U_2 bestimmt und denselben dann beim Einschalten von Z in Abrechnung bringt. Schaltet man im Kreise II eine der Stromquelle Q_1 entgegengerichtete

Fig. 1.

Der kondensatorische Kommutatoreffekt.

Q_1, Q_2 = Gleichstromquellen. RK = Rotierender Kommutator. A_1, A_2 = Galvanometer. Z = Versuchssystem, z. B. Kristalldetektor oder ein Ohmscher Widerstand (= W_1). U_1, U_2, U_3 = Stromschalter. W_2 = Ohmscher Widerstand.

EMK und sucht man dabei Q_1 zu kompensieren (A_2 wird dabei als Nullinstrument benutzt, siehe Fig. 4 der Mitteilung II), so findet man, dass beim offenen U_2 im Kreise II zwecks Kompensierung eine EMK geschaltet werden muss, welche Q_1 gleich ist; wird nun U_2 geschlossen und an Stelle von Z, W_1 eingeschaltet, so konstatiert man, dass die Kompensierungsspannung mit abnehmendem Widerstand von W_1 sinkt. Nur unterhalb $W_1 = 10^6$ Ohm lassen sich bequem wahre Polarisationsspannungen von Z mit der geschilderten Methode bestimmen[1]).

[1]) Nach der Entdeckung des kondensatorischen Kommutatoreffektes habe ich die diesbezüglichen quantitativen Beziehungen mit Herrn A. Einstein besprochen, wofür ich ihm hier meinen Dank ausspreche. Die Entdeckung dieses Effektes dagegen verdanke ich einem Zufall.

Polarisationsverhältnisse an einem Karborundumdetektor.

Ein Stückchen Karborundum, geliefert von der Firma Kahlbaum, wurde zwischen zwei Messingschrauben befestigt.

Der scheinbare Widerstand dieses Detektors betrug in einer Richtung

bei	10	6	2	Volt
	$1.9 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^7$	Ohm

und in der anderen Richtung

bei	10	6	2	Volt
	$1.2 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^6$	Ohm.

Wurde nun dieser Detektor an Stelle von Z geschaltet und betrug Q_1 20 Volt (dabei war die Stromquelle Q_2 nicht vorhanden, und U_1, U_2, U_3 geschlossen und $W_2 = 0$), so erhielt man bei 1150 Kommutierungen pro Sekunde einen Polarisationsstrom i_2, in einer Richtung des Detektors $2.1 \cdot 10^{-6}$ und in der anderen Richtung $1.2 \cdot 10^{-6}$ Ampere. Es ist zu bemerken, dass nicht bei allen Detektoren Polarisation sich mit solcher Leichtigkeit nachweisen lässt. Es wurde nämlich festgestellt, dass beim Einschalten anderer Detektoren, einmal in Richtung des grösseren Widerstandes und einmal in Richtung des kleineren Widerstandes, der Strom i_2 eine solche Richtung hatte, dass im ersten Falle die Pfeile 1 und 2 (siehe Fig. 1) entgegengesetzt und im zweiten Falle gleichgerichtet waren. Die Stromrichtung im letzten Falle spricht dafür, dass es sich dabei keineswegs um eine Polarisationserscheinung handelt.

Wahrscheinlich handelt es sich in diesem Falle um einen noch nicht aufgeklärten Thermoeffekt. Es gelang uns aber nachzuweisen, dass auch bei diesen Detektoren bei Vorschaltung einer Stromquelle (Q_2) ein Polarisationseffekt existiert, welcher mitunter 100 bis 1000 mal empfindlicher als der geschilderte Thermoeffekt sein kann.

Es sollen aber zuerst die Vorgänge an dem Karborundumdetektor in der Kommutator-Anordnung beschrieben werden. Im Kurzschlusskreise (= A_1-Kreis) war $Q_1 = 2$ Volt. Der Karborundumdetektor wurde in diesem Kreise in der Richtung seines grösseren Widerstandes geschaltet. Dabei besass, bei 1150 Kommutierungen pro Sekunde, i_1 den Wert von $1 \cdot 10^{-7}$ Ampere; der entsprechende Polarisationsstrom liess sich dabei infolge der Unempfindlichkeit des Galvanometers (= 1 Teilstrich $3 \cdot 10^{-7}$ Ampere) nicht messen. Wurde nun eine Stromquelle $Q_2 = 20$ Volt eingeschaltet und zwar in einer solchen Richtung, dass sie die Polarisation von Z zur Vernichtung brachte, so stieg der i_1-Strom um $2 \cdot 10^{-6}$ Ampere.

Ist weiter $Q_1 = 10$ Volt, so beträgt der i_1-Strom (bei Abwesenheit von Q_2) $1{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$; dieser Strom steigt aber um $5{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ Ampere, wenn $Q_2 = 20$ Volt eingeschaltet wird.

Es ist noch zu bemerken, dass falls Q_2 in solcher Richtung geschaltet wird, dass die durch Q_1 verursachte Polarisation nicht ab-, sondern zunehmen soll (d. h. in der Richtung der gleichgerichteten Pfeile 1 und 2 der Fig. 1), der i_1-Strom nicht zunimmt, sondern abnimmt.

Wenn also ein Kristalldetektor nur kleine Polarisationsströme (= geringe Polarisationskapazität) zu liefern vermag, so lässt sich der durch ihn durchfliessende Gleichstrom durch seine Entpolarisierung in empfindlicher Weise beeinflussen.

Tabelle 2.

Q_1	W_1	W_2	A_2
100	∞	0	$9 \cdot 10^{-6}$
100	∞	10^7	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$
100	150 000	10^7	$3 \cdot 10^{-7}$
100	400 000	10^7	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$
100	1 000 000	10^7	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$
4	∞	150 000	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$
4	12 000	150 000	$3 \cdot 10^{-8}$

Dieselbe Erscheinung trat noch stärker zum Vorschein bei dem käuflichen Detektor der Firma Telefunken 69932, trotzdem auf direktem Wege (d. h. bei $Q_1 = 20$ Volt und $Q_2 = 0$) hier kein Polarisationsstrom mit Hilfe unserer Anordnung festgestellt werden konnte.

Wurde nämlich dieser Detektor an Stelle von Z so geschaltet, dass beim Schliessen des Q_1-Kreises ($Q_1 = 20$ Volt) der mit „P" bezeichnete Pol des Detektors mit dem positiven Pol von Q_1 in Verbindung stand, so erschien im Kreise II, bei 1150 Kommutierungen pro Sekunde und Abwesenheit von Q_2, ein Strom $i_2 = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ Ampere.

Dabei floss durch den Detektor i_2 in einer Richtung, welche der Richtung von i_1 entgegengesetzt ist, so dass man die Neigung haben könnte, i_2 als den Polarisationsstrom zu betrachten.

Wurde aber der Detektor umgedreht („P" mit dem negativen Pol von Q_1 geschaltet), so betrug i_2 $1{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ Ampere, aber seine Richtung in Z war derjenigen von i_1 gleich. Wahrscheinlich handelt es sich hier um einen Thermoeffekt, und besonders bemerkenswert ist hier die Tatsache, dass dieselbe Erscheinung uns oft bei Detektoren

begegnet ist, welche vollständig symmetrisch gebaut waren und bei welchen somit das Auftreten von thermoelektrischen Kräften unwahrscheinlich erschien:

Messingschraube | Kristall | Messingschraube.

Der oben beschriebene Detektor von Telefunken besass nun folgende Eigenschaften bei seiner Entpolarisierung:

$Q_1 = 2$ Volt; $Q_2 = 20$ Volt; „*P*" stand intermittierend mit dem negativen Pol von Q_1 und dem positiven Pol von Q_2 in Verbindung. Beim offenen U_3 betrug $i_1 = 5{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$ Ampere; dieser Wert von i_1 vergrösserte sich, beim Schliessen von U_3, um $1{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ Ampere! Die Umschaltung von Q_2 führte zur Verkleinerung von i_1.

Man sieht somit, dass man mit einem Polarisationseffekt zu tun hat, welcher in dem beschriebenen Falle etwa 100 mal empfindlicher als der Thermoeffekt ist.

1. Die Ungültigkeit der Brandes-Zenneckschen Theorie der Detektorwirkung für elektrolytische Detektoren mit und ohne vorgeschalteter Gleichstromquelle.

Bevor man zur Charakterisierung der verschiedenen Detektorentypen übergeht, muss auf einige spezifische Fälle hingewiesen werden. Dieselben werden einerseits die Richtlinien des Detektorproblems hervorheben und andrerseits auf die Schwierigkeiten der Untersuchung aufmerksam machen.

An eine und dieselbe Hochfrequenzstromquelle wurden drei verschiedene Kristalldetektoren abwechselnd angeschlossen. Die Detektoren bestanden aus je 2 isolierten Messingschrauben, zwischen welchen die entsprechenden Kristalle eingeklemmt wurden. Der Wechselstrom wurde mittels des Thermokreuzes von S. & H. Nr. 1361483 gemessen. Seine I-Klemmen befanden sich also in dem zu messenden Wechselstromkreise und seine G-Klemmen waren dabei mit einem empfindlichen Drehspulgalvanometer verbunden. Aus den im Galvanometer abgelesenen thermoelektromotorischen Kräften konnte der Wechselstrom berechnet werden. Wir erhielten für unsere Detektoren folgende Werte:

Karborundumdetektor lieferte, bei einem Wechselstrom von $8{\cdot}75 \cdot 10^{-4}$ Ampere, einen Gleichstrom von $3{\cdot}4 \cdot 16^{-5}$ Ampere.

Pyrolusitdetektor lieferte, bei einem Wechselstrom von $1{\cdot}34 \cdot 10^{-3}$ Ampere, einen Gleichstrom von $5{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ Ampere, und schliesslich der

Bleiglanzdetektor, bei einem Wechselstrom von $5{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ Ampere, einen Gleichstrom von $1{\cdot}36 \cdot 10^{-6}$ Ampere.

Die oben als Wechselstrom verzeichneten Werte sind streng genommen Werte, welche sich aus Gleichströmen, die mit Wechselstrom überlagert sind, zusammensetzen; in Anbetracht aber des Umstandes, dass die Gleichströme sehr gering im Vergleich mit den Gesamtströmen sind, kann in diesem Falle der Gesamtstrom praktisch als der Wechselstrom bezeichnet werden.

Diese Messungen, und darauf soll hier die Aufmerksamkeit gelenkt werden, sind keineswegs genügend, um einen Vergleich zwischen den drei Detektoren anzustellen; die verschiedenen Wechselstromwerte sprechen z. B. nicht etwa dafür, dass die Detektoren entsprechend verschiedene Ohmsche Widerstände besitzen, selbst im Falle, dass die Wirkung dieser Detektoren bei Hochfrequenz auf die Unterschiede in den statischen Charakteristiken in beiden Richtungen nach Brandes-Zenneck zurückzuführen ist (was unten, wie man sehen wird, als zweifelhaft sich ergibt), so geben diese Messungen noch keine Antwort auf die Frage, um welche Phasenverschiebungen es sich handelt, wenn man einen Kristalldetektor von dem geschilderten Typus an eine gegebene Hochfrequenzstromquelle anschliesst.

Auch liefern nicht die bei den untersuchten drei Detektoren erhaltenen Gleichstromwerte einen Überblick über die in Gleichstrom jeweils umgewandelte Energiemenge; die untersuchten drei Detektoren gaben ceteris paribus nicht nur verschiedene Gleichströme, sondern auch verschiedene Gleichspannungen.

Folgendes Beispiel gibt einen Überblick über die energetischen Beziehungen des Karborundumdetektors und des Detektors Telefunken E. D. 149 bei Niederfrequenz (50 Perioden pro Sekunde) ohne Vorschaltung einer fremden Stromquelle. Die Versuchsanordnung ist durch die Fig. 2 und die Resultate in der Tabelle 3 dargestellt. Über einen Ohmschen Widerstand (W_2) wurde eine Wechselspannung (E_w) abgezweigt. Z bedeutet den Detektor, TE das Thermokreuz, an Stelle dessen das Galvanometer direkt eingeschaltet werden konnte; schliesslich wurde die Gleichspannung mittels eines an Z direkt angeschlossenen empfindlichen Galvanometers mit einem grossen Vorschaltwiderstand (W_4), in unserem Falle 24000 Ohm, gemessen.

In der Tabelle 3 (S. 219) bedeuten weiter: I_{TE} der Gesamtstrom, gemessen mit Hilfe des Thermokreuzes, I_g der gleichzeitig auftretende Gleichstrom, I_w der reine Wechselstrom, der nach folgender Gleichung berechnet wurde:

$$I_w = \sqrt{I_{TE}^2 - I_g^2}.$$

Tabelle 3.

Energiebilanz von Kristalldetektoren ohne Vorschaltung.

	E_w	J_{TE}	J_g	J_w	W_k	W_w	E_{wo}	W_{wo}	E_g	$J_w \cdot E_{wo}$	$J_g \cdot E_g$
Karborundum-detektor	7·7	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-3}$	1000	6050	6·43	5050	0·54	$8{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$
Telefunken-detektor	0·4	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	12·3	174	0·37	161·7	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	$8{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 4.

Bestimmung von W_{wo}.

	E_w	E_{wo}	J_{TE}	J_{go}	J_{gs}	$J_{gs} - J_{go}$	J_w	$W_{go} = \frac{2}{J_{go}}$	$W_w = \frac{E_w}{J_w}$	$W_{wo} = \frac{E_{wo}}{J_w}$	
Chromsäurezelle mit kleiner Anode. Vorschaltung 2 V.	0·23	0·218	$1{\cdot}35 \cdot 10^{-3}$	$9{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}18 \cdot 10^{-3}$	22 000	195	184·7	Mittlere Ein-stellung
Chromsäurezelle mit kleiner Anode. Vorschaltung 2 V.	0·23	0·224	$6 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}84 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	55 000	411	400·7	Feine Ein-stellung
Chromsäurezelle mit gross. Anode. Vorschaltung 2 V.	0·14	$1{\cdot}47 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}78 \cdot 10^{-2}$	$6{\cdot}75 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3{\cdot}25 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}47 \cdot 10^{-2}$	300	9·5	1	

W_k ist der Widerstand des Kreises bis zum Detektor, d. h. (siehe Fig. 2) $W_2 + W_3 +$ Widerstand des Messystems (in diesem Falle mit einem Parallelschluss); $W_w = E_w : I_w$; $W_{wo} = W_w - W_k$; E_g ist die Gleichstromspannung; $I_g \cdot E_g$ ist die Gleichstromenergie; $E_{wo} = I_w \cdot W_{wo}$.

Nimmt man an, dass bei der Frequenz des Versuches, d. h. bei 50 Perioden pro Sekunde; die Phasenverschiebung des Stromes gegen die Spannung über dem Detektor vernachlässigend klein war, so handelt es sich z. B. im Falle des Karborundumdetektors um die Aufnahme einer Wechselstromenergie von $8{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$ Watt; die Wechselstromenergie ist somit etwa 30mal grösser als derjenige Energieteil, welcher in Gleichstromenergie umgewandelt wurde.

Fig. 2.

Energiebilanz bei Kristalldetektoren ohne Vorschaltung.

Q = Wechselstromquelle, 50 Perioden. W_1, W_2, W_3, W_4 = Selbstinduktionsfreie Widerstände. Z = Detektor. TE = Thermokreuz. G_1, G_2 = Drehspulengalvanometer. A = Hitzdrahtamperemeter.

Dieser Messung haftet, wie schon bereits bemerkt wurde, diejenige Unsicherheit an, dass die Phasenverschiebung unbekannt bleibt. Von besonderem Interesse aber ist der Umstand, dass der Ursprung der durch Wechselstrom bei dem Karborundumdetektor hervorgerufenen Gleichstromspannung von 0·54 Volt uns verhüllt bleibt. Sollte aber wirklich die gebildete Gleichstromspannung auf die Verschiedenheit der statischen Charakteristiken in beiden Richtungen nach Brandes und Zenneck zurückzuführen sein, so würde die Gleichstromspannung von 0·5 Volt bedeuten, dass in einer Richtung der Spannungsabfall über den Detektor z. B. 1·0 Volt und in der anderen Richtung etwa 1·5 Volt beträgt, so dass, von der elektromotorischen Kraft der

Stromquelle, in beiden Richtungen um 0·5 Volt voneinander differierende Spannungen abgedrosselt werden.

Aus dieser Überlegung folgt, dass ein Detektor, dessen Wirkung auf dem beschriebenen Mechanismus beruht, dann als ein ideal wirkender Detektor bezeichnet werden könnte, wenn er folgende Eigenschaften aufweisen würde: in einer Richtung müsste er einen Spannungsabfall gleich Null haben und somit in dieser Richtung müsste er sich als ein widerstandsloses System betätigen, dagegen in der anderen Richtung müsste ein Spannungsabfall gleich der EMK der Stromquelle sein und in dieser Richtung somit keinen Strom durchlassen. Ein ideal wirkender Detektor des genannten Typus würde somit eine Gleichstromenergie liefern, deren Betrag dem vierten Teile derjenigen Wechselstromenergie gleichkäme, welche man erhalten würde, wenn man die Wechselstromquelle kurzschliessen würde.

Schliesslich muss hier auf eine folgende Eigenschaft von Kristalldetektoren bei ihrer Verwendung mit vorgeschalteter Gleichstromquelle hingewiesen werden, welche mit der Brandes-Zenneckschen Auffassung im Widerspruch steht. Ein besonders empfindlicher Karborundumdetektor lieferte in einer Richtung (A—B) beim Anlegen von 2 Volt einen Strom von $3{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$ Ampere. Sein scheinbarer Widerstand war somit 5300 Ohm. Derselbe Detektor gab in der anderen Richtung (B—A) ceteris paribus den Strom $2{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ Ampere; sein scheinbarer Widerstand war somit in dieser Richtung 710000 Ohm. Man sieht, dass im zweiten Falle der scheinbare Widerstand 134mal grösser war als im ersten Fall.

Dementsprechend ergab auch dieser Detektor an eine Wechselstromquelle direkt (ohne Vorschaltung einer Gleichstromquelle) angeschaltet eine Gleichrichterwirkung, die dadurch gekennzeichnet war, dass einer von den Polen des Detektors ständig positiv und der andere negativ war. Wird aber derselbe Detektor mit einer vorgeschalteten Gleichstromquelle benutzt (2 Volt) so verstärkt der überlagerte Wechselstrom den Gleichstrom, und zwar unabhängig davon, in welcher Richtung der Detektor mit der Gleichstromquelle verbunden ist: in der Richtung $A-B$ der Gleichstromquelle gegenüber geschaltet, vermochten die Hochfrequenzströme den $3{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$ Amperestrom auf $1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$ Ampere zu erhöhen: in der Richtung $B-A$ geschaltet lieferte die Hochfrequenzquelle eine Erhöhung des $2{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ Amperestromes auf den Betrag von $1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ Ampere.

Bestimmung des scheinbaren Wechselstromwiderstandes einer elektrolytischen Zelle mit vorgeschalteter Gleichstromquelle (W_{wo}).

Es soll (zum Zwecke der im folgenden Kapitel gesuchten Energiebilanz) der scheinbare Wechselstromwiderstand der in Frage kommenden Schlömilchzellen bestimmt werden; dieselben werden hier überall nicht in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung, sondern gemäss meinem Verfahren, bei welchem der Elektrolyt aus einem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure besteht, wie in der zweiten Mitteilung beschrieben wurde, benutzt. Bei den ersten zwei Versuchen bestand die Anode aus 0·01 mm dickem Platindraht, welcher, angelötet an eine Schraube, bei dem ersten Versuche etwa 1 mm tief in den Elektrolyten tauchte, dagegen bei dem zweiten Versuch es sich um eine sehr feine Einstellung

Fig. 3.
Bestimmung von W_{wo} bei Detektoren mit Vorschaltung.
Q_1 = Wechselstromquelle, 50 Perioden. Q_2 = Gleichstromquelle. W_1, W_2, W_3 = Selbstinduktionsfreie Widerstände. Z = Detektor. TE = Thermokreuz. G = Drehspulengalvanometer. A = Hitzdrahtamperemeter.

handelte (= möglichst geringe Eintauchtiefe). Bei dem dritten Versuch bestand die Anode aus 18 mm langem Platindraht von 0·3 mm Dicke. Die Kathode bestand bei allen Versuchen aus einem relativ grossen platinierten Platinblech.

W_{go} ist der scheinbare Widerstand der elektrolytischen Zelle im Gleichstromkreise bevor der Wechselstrom überlagert wird, weil in unserem Falle es sich um eine Vorschaltung von 2 Volt handelt, so ist $W_{go} = \frac{2}{I_{go}}$; I_{TE} ist der Gesamtstrom gemessen mit Hilfe des Thermokreuzes, d. h. die Summe des Gleichstromes, welcher vor der Einschaltung des Wechselstromes den Detektor passiert, vermehrt um den Wechselstrom der Wechselstromquelle und schliesslich um den Gleichstrom, welcher sich bei Überlagerung mit Wechselstrom bildet;

I_{go} ist der Gleichstrom, gemessen durch das Galvanometer, welcher im Kreise fliesst, bevor der Wechselstrom eingeschaltet ist; I_{gs}, gemessen durch das Galvanometer, ist der Gleichstrom, welcher im Kreise fliesst, wenn der entsprechende Wechselstrom gleichzeitig den Stromkreis durchfliesst; $I_{gs}—I_{go}$ ist die Zunahme des Gleichstromes, verursacht durch den überlagerten Wechselstrom; die übrigen Bezeichnungen entsprechen denjenigen des vorigen Kapitels.

Weiter ist zu bemerken, dass bei den ersten zwei Versuchen der Widerstand des Stromkreises praktisch aus dem scheinbaren Widerstand der Polarisationszelle, für welchen die Polarisationskapazität und die Wechselstromfrequenz in erster Linie massgebend sind, bestand, dagegen beim dritten Versuch war der Gesamtwiderstand des Kreises 9·5 Ohm und der wahre Widerstand des Kreises betrug 8·5 Ohm; somit war der scheinbare Widerstand der Polarisationszelle nur 1 Ohm; (man berücksichtige, dass bei hohen Frequenzen der scheinbare Widerstand der Polarisationszelle vielmal kleiner wird, so dass mit geringen Spannungen dort grosse Ströme durchgeschickt werden können).

Selbstverständlich ist $W_{wo} = F(J_w)$. Es ist aber wichtig, festzustellen, dass bei kleinen Änderungen von J_w (die Elektrodenoberfläche ist dabei natürlich konstant zu halten) der W_{wo}-Wert nur sehr geringe Änderungen erfährt. Die folgende Tabelle 5 gibt die Funktion $W_{wo} = F(J_w)$ wieder. Man ersieht aus derselben, dass es Gebiete gibt, in welchen bei einer 100%igen Änderung von J_w, W_{wo} sich nur um einige Prozent ändert. Für die unten folgenden Versuche ist wichtig, dass bei den benutzten effektiven Wechselstromdichten der W_{wo}-Wert von der Grössenordnung von 100 Ohm ist.

Tabelle 5.

$W_{wo} = f(J_w)$; $Q_2 = 2$ Volt.

E_w	J_{go}	J_{gs}	J_{TE}	J_w	$W_w = \frac{E_w}{J_w}$	W_{wo}
0·23	$1·1 \cdot 10^{-4}$	$1·1 \cdot 10^{-3}$	$2·65 \cdot 10^{-3}$	$2·4 \cdot 10^{-3}$	96	87·5
0·46	$1·1 \cdot 10^{-4}$	$2·18 \cdot 10^{-3}$	$4·56 \cdot 10^{-3}$	$4·0 \cdot 10^{-3}$	115	106·5
1·03	$1·1 \cdot 10^{-4}$	$5·25 \cdot 10^{-3}$	$1.03 \cdot 10^{-2}$	$8·7 \cdot 10^{-3}$	118	109·5
2·07	$1·1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1·7 \cdot 10^{-2}$	$1·5 \cdot 10^{-2}$	138	129·5

Schliesslich ist zu bemerken, dass, wenn einerseits die Überlagerung eines Wechselstromes den Gleichstrom verstärkt, welcher aus einer fremden Gleichstromquelle die elektrolytische Zelle passiert, so auch

andrerseits (wenn man eine entsprechende Versuchsordnung herstellt), die Änderung des Gleichstromes diejenige Ursache mitunter darstellen kann, welche ceteris paribus den Wechselstrom verändert. Hier ist somit also umgekehrt der Gleichstrom die unabhängige und der Wechselstrom die abhängige Variable. Die Ursache dieses Verhaltens besteht darin, dass der scheinbare Widerstand einer elektrolytischen Zelle bei Wechselstrom aus komplizierten Gründen, welche unten noch gestreift werden, eine Funktion des durch die Zelle fliessenden Gleichstromes ist.

Es ist somit:

$$W_{wo} = F(J_g).$$

Um es experimentell zu prüfen, kann selbstverständlich nicht die Hintereinanderschaltung der Gleich- und der Wechselstromquelle benutzt werden, es muss vielmehr die Parallelschaltung angewandt werden, so wie sie z. B. unten in der Fig. 4 bei der Bestimmung der Energiebilanz der Detektoren mit vorgeschalteter Gleichstromquelle dargestellt ist. Nur muss die Anordnung zwecks der jetzt vorliegenden Aufgabe insofern abgeändert werden, dass der Wechselstromkreis jetzt den Kurzschlusskreis darstellen muss: W_3 in der Fig. 4 muss praktisch null gemacht werden; der Sperrkondensator C muss dabei möglichst gross sein, damit sein scheinbarer Widerstand verschwindend klein im Vergleich mit dem scheinbaren Widerstand der elektrolytischen Zelle Z sein soll. In unserem Falle betrug C 3 MF. Der Versuch ergab nun, dass beim Anschaffen von Q_2 und beim Abzweigen von 0·5 Volt aus dem Widerstand W_2, der Wechselstrom J_w den Wert $4{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$ Ampere hatte; wird gleichzeitig ceteris paribus $Q_2 = 4$ Volt eingeschaltet, so erhöht sich der J_w-Wert auf $1{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ Ampere; er erfährt somit durch den gleichzeitigen Gleichstromdurchgang eine 4·7fache Vergrösserung.

Energiebilanz bei elektrolytischen Detektoren mit vorgeschalteter Stromquelle.

Die im vorigen Kapitel bestimmten W_{wo}-Werte werden nun zur Berechnung der oberen Grenze derjenigen Energiemenge benutzt, welche eine elektolytische Zelle in einem Wechselstromkreise von bekannter effektiver Stromstärke und Periodenzahl aufnimmt. Es ist zu betonen, dass einerseits, infolge der Unkenntnis der Phasenverschiebung, nicht die genaue Energiemenge, sondern nur ihre obere Grenze, nämlich $J_w^2 \cdot W_{wo}$, bestimmt werden kann und andrerseits, ist bei gegebener Periodenzahl, der W_{wo}-Wert insofern von Wichtigkeit, indem er den höchst erreichbaren Wechselstromwert bestimmt. Man berücksichtige,

dass der Wechselstrom J_w letzten Endes diejenige unabhängige Variable ist, von welcher die auslösbare Gleichstromenergie abhängt: liegt also eine Wechselstromquelle mit einer bestimmten Energiemenge vor, so muss zwecks ihrer besten Ausnutzung im Detektorkreise, dieselbe zuerst so transformiert werden, dass der scheinbare Widerstand der sekundären Spule des Transformators diesem W_{wo}-Wert gleichkommen soll. Technisch ist somit nicht die von der Zelle aufgenommene Wechselstromenergie von Belang, sondern der $J_w^2 \cdot W_{wo}$-Wert.

Hier aber, wie in den folgenden Kapiteln, interessiert uns nicht die beste Ausnutzung der Wechselstromquelle, sondern quantitative Vergleiche zwischen dem $J_w^2 \cdot W_{wo}$-Werte und der ausgelösten Gleichstromenergie. Für diesen reinen Messungszweck ist entgegengesetzt zu

Fig. 4.
Energiebilanz bei Detektoren mit Vorschaltung.
D_s = Drosselspule. C = Sperrkondensator. Die übrigen Bezeichnungen wie vorher.

den früher entwickelten wichtig, dass der W_{wo}-Wert vernachlässigend klein ist im Vergleich mit dem übrigen Ohmschen oder scheinbaren Widerstand des Wechselstromkreises.

Die Messungsresultate sind in Tabelle 6 (S. 227) und die Versuchsanordnung in der Fig. 4 dargestellt. Wie der Leser begreift — und das braucht weiter nicht auseinandergesetzt werden — kommt, im Falle einer vorgeschalteten Gleichstromquelle nur die Paralellschaltung in Frage: in einem Kreise fliesst also, vide Figur, nur der Wechselstrom, im anderen Kreise, praktisch nur der Gleichstrom. Weil es sich hier um 50 Per/sek. handelt, so bietet die Drossel grosse Schwierigkeiten: als eine solche wurde die sekundäre Spule eines 2 KW-Transformators benutzt; ihr Ohmscher Widerstand war etwa 180 Ohm. Der

Wechselstrom im Wechselstromkreise wurde mit Hilfe des Thermokreuzes gemessen.

Nachdem nun bei bestimmtem Wechselstrom J_w die Gleichstromzunahme $J_{gs} - J_{go}$ bestimmt wurde, wird der Widerstand W_4 soweit vergrössert, dass diese Gleichstromzunahme $J_{gs} - J_{go}$ auf die Hälfte sinkt. Selbstverständlich ist dazu eine neue Einstellung des J_{go}-Wertes notwendig. Dieser Widerstand, um welchen W_4 vergrössert werden muss, um den, durch konstant bleibenden effektiven Wechselstromwert, ausgelösten Gleichstrom auf die Hälfte zu reduzieren, wird in der Tabelle als W_{gx} bezeichnet. Die mittlere durch Wechselstrom ausgelöste Gleichstromenergie ist somit:

$$(J_{gs} - J_{go})^2 \cdot W_{gx}.$$

Die übrigen Bezeichnungen der Tabelle entsprechen denjenigen des vorigen Kapitels.

Diese Tabelle lehrt, dass die ausgelöste Gleichstromenergie nicht nur grösser als die durch die elektrolytische Zelle aufgenommene Wechselstromenergie, sondern auch grösser als der $J_w^2 \cdot W_{wo}$-Wert ist.

2. Ein neuer elektrolytischer Detektor ohne Vorschaltung einer Gleichstromquelle, dadurch gekennzeichnet, dass bei Abwesenheit von Wechselstrom, derselbe die EMK = 0 besitzt.

Nachdem nun im vorigen Kapitel der Beweis erbracht wurde, dass Detektoren mit vorgeschalteter Gleichstromquelle keine Gleichrichter im Sinne von Brandes und Zenneck sind und nicht ihre statischen Charakteristiken, sondern die dynamische den Effekt bedingen, was uns schliesslich zu der Auffassung zwingt, dass solche Detektoren nicht Gleichrichtersysteme, sondern Verstärkersysteme sind, wird hier der Beweis erbracht, dass auch solche Detektoren ohne vorgeschaltete Gleichstromquelle konstruierbar sind, welche wiederum keine Gleichrichter im Sinne von Brandes und Zenneck sind.

Es ist zu betonen, dass in diesem Kapitel keineswegs von solchen Detektoren die Rede ist, welche zwar ohne vorgeschaltete Gleichstromquelle funktionieren, dagegen eine Asymmetrie in dem Sinne besitzen, dass ihre Elektroden aus verschiedenem Material bestehen und demgemäss gegeneinander eine ständige EMK besitzen. Solche Detektoren sind unter dem Namen Jégoud-Detektoren bekannt. (Dieser Name ist übrigens nicht angebracht, weil in der ursprünglichen Schlömilchschen Abhandlung und in der nachfolgenden Abhandlung des gleichen Jahres von Rothmund und Lessing solche Detektoren bereits beschrieben wurden.)

Tabelle 6.

Energiebilanz bei dem elektrolytischen Chromsäure-Detektor mit Vorschaltung.

	J_{go}	J_{gs}	$J_{gs} - J_{go}$	J_w	$W_{go} = \frac{2}{J_{go}}$	W_{gx}	W_{wo}	$E_g = (J_{gs} - J_{go}) W_{gx}$	$J_w^2 \cdot W_{wo}$	$(J_{gs} - J_{go})^2 \cdot W_{gx}$	
Chromsäurezelle mit kleiner Anode	$1{\cdot}53 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}57 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	13060	1650	185	0·92	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$	Stark eingetaucht.
Chromsäurezelle mit kleiner Anode	$5{\cdot}15 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}95 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}43 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	38830	3500	400	1·55	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	Ganz fein eingetaucht.
Chromsäurezelle mit grosser Anode	$4{\cdot}65 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}45 \cdot 10^{-4}$	$8{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$	4301	1140	1	0·28	$7{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$6{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	

Tabelle 7.

Neuer Detektor.

	Wechselstromkreis				Gleichstromkreis				
Nr.	W_3	E_w	J_w	$J_w^2 \cdot W_{wo}$ $(W_{wo} = 100\,\Theta)$	W_4	J_g	E_g	$E_g \cdot J_g$	$\frac{E_g \cdot J_g}{E_w \cdot J_w}$
1	15000	1·4	$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	2500	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	0·64
2	8000	1·0	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}55 \cdot 10^{-6}$	2400	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$	0·26
3	80000	3·7	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$	4000	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$	1·9
4	14000	1·4	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	6000	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-1}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	2·0
5	28000	1·4	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	2500	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}35 \cdot 10^{-2}$	$7{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$	0·29

Im Gegensatz also zu diesen Detektoren handelt es sich hier um folgenden Typus: Platinspitze von 0·01 mm Dicke, umgeben von zwei grossen Platinelektroden, welche alle in ein Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure tauchen. Bei Abwesenheit von Wechselstrom sind die Einzelpotentiale aller Elektroden einander gleich: es ist nämlich das Gleichgewichtspotential der Oxydationsreduktionselektrode, Chromsäure-Chromisulfat. Die Arbeitsweise des Detektors ist in der Fig. 5 und die Resultate in der Tabelle 7 dargestellt. Der Mechanismus der Detektorwirkung besteht darin, dass der Wechselstrom die Platinspitze, welche nur deswegen das Gleichgewichtspotential des Elektrolyten angibt, weil sie zuvor sich in den Elektrolyten passiviert hat, aktiviert.

Jetzt ist die Platinspitze zu einer angreifbaren Elektrode geworden, sie besitzt der grossen, von Wechselstrom nicht beeinflussten Elektrode

Fig. 5.
Der neue Detektor.

gegenüber, eine EMK und solange wie der Wechselstrom die Spitze im mehr oder weniger aktiven Zustande aufrecht erhält, löst sie sich als angreifbare Anode, beim Schliessen des Gleichstromkreises eines galvanischen Elementes, auf. Die gelieferte Gleichstromenergie entstammt somit nicht aus dem Wechselstrom — sie wird nur durch den Wechselstrom ausgelöst — sie entstammt der chemischen Energie des galvanischen Elementes.

Zu der Tabelle 7 (S. 227) ist folgendes zu bemerken: die Werte $J_w^2 \cdot W_{wo}$ sind unter dem Gesichtspunkte berechnet worden, dass der Wechselstromwiderstand W_{wo} gleich 100 Ohm ist, gemäss der früheren Versuche, welche in der Tabelle 5 dargestellt sind. Nun sind aber diese Versuche bei gleichzeitigem Anlegen einer Gleichstromquelle von 2 Volt ausgeführt worden. Und wir wissen schon, dass W_{wo} nicht nur Funktion von J_w ist, sondern gleichzeitig von J_g; und in einem speziellen Fall haben wir früher bereits gesehen, dass W_{wo} sich mindestens 4·7fach

verkleinert, wenn man von einer Messung ohne Vorschaltung einer Gleichstromquelle zu einer Messung, bei welcher eine Gleichstromquelle von 4 Volt vorhanden ist, übergeht.

Betrachten wir nun den dritten und vierten Versuch der Tabelle 7, so fällt uns auf, dass die ausgelöste Gleichstromenergie etwa zweimal grösser als $J_w^2 \cdot W_{wo}$; dabei ist aber W_{wo} zwei- bis dreimal kleiner in die Rechnung gesetzt worden, als es tatsächlich ist; berücksichtigen wir aber, dass es sich dabei um eine grosse Phasenverschiebung handelt, so wird es wahrscheinlich, dass selbst in diesem Falle, wo der Detektor ohne Vorschaltung einer fremden Gleichstromquelle benutzt wird, die ausgelöste Gleichstromenergie grösser, als die durch den Detektor aufgenommene Wechselstromenergie ist.

Stellt man sich nun die Frage, wodurch die Abhängigkeit des W_{wo}-Wertes vom J_g-Wert bedingt ist, so muss die Antwort auf dem

Fig. 6.
Elektrotechnisches Modell einer elektrolytischen Zelle.
C = Kondensator. W = Elektrolytwiderstand. M = Motor.

Gebiete der Energieverluste gesucht werden, welche beim Durchgang des Wechselstromes durch eine elektrolytische Zelle zustande kommen. In meinen früheren Arbeiten habe ich hervorgehoben, dass rein elektrotechnisch formal (vom Standpunkte dieser Energieverluste betrachtet) eine elektrolytische Zelle als ein Kondensator mit einem zu ihm parallel geschalteten Ohmschen Widerstand sich darstellen lässt. Dieser Ohmsche Widerstand repräsentiert den Verbrauch derjenigen Energiemenge, welche in chemische Energie zwecks Herbeiführung eines chemischen Umsatzes übergeht, der durch den umgekehrten Stromstoss des Wechselstromes nicht rückgängig gemacht wird. Bekanntlich ruft die Parallelschaltung eines Ohmschen Widerstandes zu einem Kondensator eine Drehung der dynamischen Charakteristik um die E—J-Achsen hervor.

Noch bildlicher könnte der Verbrauch dieser Energiemenge, weil es sich hier um eine Energieumwandlung handelt, elektrotechnisch formal durch einen Motor dargestellt werden. Man berücksichtige

weiter, dass in der Tat sich dieser Energieverbrauch durch eine Gegen-EMK äussert, zu der aber, um den gesamten Energieverbrauch der Zelle anzugeben, noch die Ohmsche Spannung des elektrolytischen Widerstandes der elektrolytischen Zelle hinzugefügt werden muss. Das ganze Bild wird somit bildlich elektrotechnisch formal durch die Fig. 6 dargestellt.

Von grossem Interesse ist es, dass, weil mit steigender Frequenz einerseits derjenige Teil der Energiemenge, welche in chemische Energie zwecks Herbeiführung eines einseitigen[1]) chemischen Umsatzes übergeht, immer kleiner wird, andererseits aber der scheinbare Widerstand des Kondensators immer mit der Frequenz fällt, so passiert der Wechselstrom die elektrolytische Zelle, ohne dass derselbe den Elektrolytwiderstand passiert, d. h. der Wechselstrom passiert die Zelle, ohne von der Wanderung der Ionen Gebrauch zu machen.

Bedenkt man schliesslich, dass es sich hier nur um einen scheinbaren Kondensator im elektrotechnischen Sinne des Wortes handelt, in der Tat aber handelt es sich hier um stoffliche Abscheidungen an der Anode und Kathode, z. B. um Ionenentladungen, welche stoffliche Abscheidungen bei dem umgekehrten Stromstoss des Wechselstromes rückgängig gemacht werden, so kommt man zu einem eigenartigen neuen Satz, **dass der elektrische Strom einen chemischen Umsatz herbeizuführen imstande ist, ohne von der Wanderung der Ionen Gebrauch zu machen.**

Beiläufig soll bemerkt werden, dass rein experimentell die hier niedergeschriebene Auffassung durch einen Versuch der A.-G. Mix & Genest[2]) bestätigt wird, indem nachgewiesen wurde, dass eine Zelle, bestehend aus zwei Platinelektroden und destilliertem Wasser für Gleichstrom den Stromweg verriegelt, dagegen für Wechselstrom hoher Frequenz durchlässig ist.

3. Beweis, dass der Reichinsteinsche Stromverstärker kein Transformator, sondern ein echter Stromverstärker ist; die Energiebilanz bei dem Anschluss des Verstärkers an eine Wechselstromquelle.

Bei Benutzung der elektrolytischen mit Chromsäure versetzten Zelle in der Kommutatorschaltung, so wie diese z. B. oben in der Fig. 1

---

[1]) Ich verstehe unter einseitigem Umsatz hier einen solchen, welcher durch den umgekehrten Stromstoss des Wechselstromes nicht rückgängig gemacht wird.

[2]) D. R. P. 152986, Kl. 21 g von 1902.

und unten in der Fig. 7 gegeben ist, muss berücksichtigt werden, dass, während in dem Polarisierungskreise I nur eine Differenz von zwei elektromotorischen Kräften, nämlich der EMK der Stromquelle und der Gegen-EMK von Z, als die wirksame Potentialdifferenz des Stromkreises I fungiert, im Gegensatz dazu im Stromkreise II die gesamte Gegen-EMK von Z als Stromquelle auftritt. Daraus kann schon die Befürchtung entstehen, dass der Strom nur sovielmal grösser als der Strom in II ist, wie die sich betätigende EMK von II grösser als diejenige von I ist, d. h., dass die Anordnung keinen Energieverstärker, sondern nur einen Transformator darstellt.

Die folgende Messung, bei welcher die sich betätigende effektive EMK im Stromkreise I, wie oben bereits schon erwähnt wurde, durch

Fig. 7.
Z = Verstärkungszelle.

Vergrösserung des Widerstandes des Kreises I bis zur Erzielung der Hälfte des Stromwertes, bestimmt wurde, liefert den Beweis, dass wir es hier nicht nur mit einem Stromverstärker, sondern mit einem wahren Energieverstärker, zu tun haben. Bei dieser Messung betrug Q_1 (Fig. 7) 3 Volt; W_2 war 100000 Ohm; RK machte 360 Kommutierungen pro Sekunde.

In der Tabelle 8 (S. 232) stellt i_0 den Strom in Ampere, bei offenem Unterbrecher u des Kreises II, dar; i_1 den Strom des Kreises I bei geschlossenem Kreis II. Die Vergrösserung des Widerstandes des Kreises I bis zur Erzielung der Hälfte des Wertes $(i_1 - i_0)$, ergab, wie man aus der Tabelle entnehmen kann, dass es sich dabei um 100 Ohm handelt. Man sieht nun aus der Tabelle, dass das Verhältnis der im Kreise I ausgelösten Energie zur Energie, die sich im Kreise II betätigt, 153 ist.

Tabelle 8.

Energetische Verhältnisse in der Kommutatoranordnung. $Q_1 = 3$ Volt.

Kreis I.						Kreis II.				Verhältnis	
i_0	i_1	$i_1 - i_0$	W_1	E_1	Energie I	i_2	W_2	E_2	Energie II	$\frac{i_1 - i_0}{i_2}$	$\frac{\text{Energie I}}{\text{Energie II}}$
$8 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	100	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}69 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	100000	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	393	153

Tabelle 9.

Anschluss des Verstärkers an eine Wechselstromquelle.

Wechselstromkreis					Gleichstromkreis					
Nr.	W_3	E_w	J_w	$J_w^2 \cdot W_{wo}$ $(W_{wo} = 100\Theta)$	Q_2	W_k	$i_1 - i_0$	E_g	$E_g(i_1 - i_0)$	$\frac{E_g(i_1 - i_0)}{J_w^2 \cdot W_{wo}}$
1	80 000	0·34	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}85 \cdot 10^{-9}$	4	Gesamtkreis	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	6500
2	80 000	1·3	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}56 \cdot 10^{-8}$	4	Gesamtkreis	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$	3900
3	250 000	1·4	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}15 \cdot 10^{-9}$	4	50	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6}$	1900
4	250 000	1·4	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}15 \cdot 10^{-9}$	4	100	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$	$6{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	2160

Schliesslich wurde der Verstärker mit Hilfe einer gleichen Chromsäure-Platinzelle als Detektor, an eine Wechselstromquelle von 50 Perioden angeschlossen. Die Versuchsanordnung ist durch die Fig. 8 wiedergegeben und die Versuche in der Tabelle 9 (S. 232) zusammengestellt. W_2 in der Figur stellt wie oben einen Ohm schen Widerstand dar, von welchem eine Ohmsche Spannung (in der Tabelle durch E_w bezeichnet) abgezweigt wurde. W_3 stellt den Ballastwiderstand des Wechselstromkreises dar, C den Sperrkondensator, Z_1 eine Chromsäure-Platinzelle, wie oben beschrieben aus drei Elektroden bestehend, und Z_2 eine analoge Zelle aus zwei Elektroden. Als Gleichstromquelle im Verstärkungskreise (Q_2) wurde, wie man aus der Tabelle sieht, eine 4 Voltbatterie benutzt. Die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie oben.

Fig. 8.
Der Anschluss des Verstärkers an eine Wechselstromquelle.
Z_1 = Detektor. Z_2 = Verstärkungszelle.

Zu dieser Versuchsordnung ist noch zu bemerken, dass die Detektorzelle Z_1, trotzdem sie aus drei Elektroden besteht, nicht mit der Versuchsanordnung Fig. 5 identifiziert werden darf: man berücksichtige nämlich, dass, während die Versuchsanordnung Fig. 5 die Arbeitsweise eines elektrolytischen Detektors ohne Vorschaltung darstellt, im Gegensatz dazu in der jetzigen Versuchsanordnung Fig. 8, der Detektor Z_1 intermittierend mit einer fremden Stromquelle (als solche fungiert in diesem Falle die Polarisationszelle Z_2), in Verbindung steht. Der scheinbare Wechselstromwiderstand von Z_1 ist jetzt dadurch relativ klein, nämlich von der Grössenordnung 100 Ohm.

Weiter ist noch zu bemerken, dass in technischen Fällen man als Q_2 oft statt 4 Volt- eine 2 Voltbatterie bevorzugen würde: dabei ist zwar das Übersetzungsverhältnis des Verstärkers geringer, aber das Verhältnis der durch Wechselstrom ausgelösten Gleichstromenergie zu

der Gleichstromenergie, welche im Kreise III sich betätigte, bevor im Kreise I Wechselstrom vorhanden war, ist grösser.

Wie man aus der Tabelle sieht, ist das Verhältnis der durch Wechselstrom ausgelösten Gleichstromenergie $J_w^2 \cdot W_{wo}$, von der Grössenordnung 10^3 bis 10^4. Berücksichtigt man, dass $J_w^2 \cdot W_{wo}$, weil die Phasenverschiebung als sehr gross angenommen werden darf, die obere Grenze der durch die Detektorzelle Z_1 aufgenommenen Wechselstromenergie darstellt, so sieht man, dass in der geschilderten Anordnung es sich um eine Energieverstärkung handelt, die viel über 10000 liegt.

Zusammenfassung der Hauptresultate.

1. Der neue Verdrängungseffekt deckt den Mechanismus von elektrolytischen Detektoren mit Vorschaltung einer fremden Stromquelle auf.

2. Experimentell wurde nachgewiesen, dass bei solchen Detektoren es sich nicht um Gleichrichterwirkung handelt, sondern dass diese Detektoren vielmehr Stromverstärker sind: das Verhältnis der durch Wechselstrom ausgelösten Gleichstromenergie zu der Wechselstromenergie kann viel grösser als 88 sein.

3. Es wurde ein neuer kondensatorischer Kommutatoreffekt beschrieben.

4. Es wurde ein neuer elektrolytischer Detektor ohne Vorschaltung einer fremden Gleichstromquelle beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass bei Abwesenheit von Wechselstrom derselbe die EMK = 0 besitzt.

5. Der elektrische Strom ist imstande, in einem Elektrolyten einen chemischen Umsatz herbeizuführen, ohne von der Wanderung der Ionen Gebrauch zu machen.

6. Bei Anschluss des neuen Verstärkers an eine Wechselstromquelle liefert der Verstärker eine 10000 fache Verstärkung der eingangs durch den Detektor aufgenommenen Wechselstromenergie. Dabei kann der Verstärker mit Hilfe eines Detektors direkt an die Antenne angeschlossen werden, welche hochfrequente ungedämpfte Schwingungen aufnimmt.

Diese Arbeit habe ich mit meinem Assistenten im Wintersemester 1921/22 in meinem Privatlaboratorium ausgeführt. Dem Leipziger Konsortium (Direktor Herr I. Leikind in Leipzig), welches durch Übernahme meiner Patente auf dem Gebiete der drahtlosen Telegraphie meine Forschungen förderte, spreche ich hier meinen herzlichen Dank aus.

Berlin-Charlottenburg, Privatlaboratorium Kantstr. 132.

Über den Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation.

Von

Otto Warburg und Erwin Negelein.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Biologie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 7. 6. 22.)

Die vorliegende Abhandlung zerfällt in zwei Teile, einen allgemeinen Teil und einen speziellen Teil. Der allgemeine Teil enthält die Anordnung und die Ergebnisse der Versuche, der spezielle Teil experimentelle Einzelheiten, Formeln und Protokolle.

Allgemeiner Teil.

I.

Die in grünen Pflanzenzellen absorbierte Strahlungsenergie wird im allgemeinen auf dreierlei Art verwandelt: in Strahlung anderer Frequenz, im sichtbaren Gebiet als Fluoreszenzstrahlung erscheinend, in Wärme und in chemische Energie.

Die Verwandlung in chemische Energie geschieht in dem Vorgang der Kohlensäureassimilation, in dem Traubenzucker und Sauerstoff aus Kohlensäure und Wasser entstehen nach der Gleichung:

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 - 674000 \text{ cal.},$$

worin 674000 cal. die Zunahme der Gesamtenergie bedeutet, wenn sich der Vorgang von links nach rechts abspielt.

Im folgenden soll die Frage behandelt werden, welcher Bruchteil der absorbierten Strahlungsenergie bei der Kohlensäureassimilation in chemische Energie verwandelt werden kann, eine oft diskutierte, bisher jedoch nicht beantwortete Frage.

Bezeichnen wir die absorbierte Strahlungsenergie mit E, die gleichzeitig geleistete chemische Arbeit — die Zunahme der Gesamtenergie —

mit U, so ist es der Quotient $\frac{U}{E}$, der uns interessiert und zwar $\frac{U}{E}$ unter einer besonderen Bedingung. Tragen wir die pro Sekunde absorbierte Strahlungsenergie auf der Abszisse, die pro Sekunde geleistete chemische Arbeit auf der Ordinate auf, so erhalten wir (Fig. 1) eine nach der Abszissenachse zu gekrümmte Kurve. Das Verhältnis $\frac{U}{E}$ ändert sich also mit der Intensität der absorbierten Strahlung. Je intensiver die Strahlung, um so geringer ist der in chemische Energie verwandelte Bruchteil. $\frac{U}{E}$, das mit wachsender Intensität unbegrenzt

Fig. 1.

kleiner wird, nähert sich mit sinkender Intensität einem Grenzwert. Dieser Grenzwert ist es, dessen Bestimmung wir uns zum Ziel gesetzt haben, die Bestimmung des Energieumsatzes bei sehr kleinen Intensitäten, genauer ausgedrückt des lim $\frac{dU}{dE}$ für $U = 0$.

Verschieden von unserer Frage ist die praktisch wichtige Frage, wieviel nutzbare chemische Energie in der Natur aus dem absorbierten Tageslicht gewonnen wird, ein Problem, das nicht durch Laboratoriumsversuche gelöst werden kann und das in jeder Hinsicht anders angefasst werden muss, als unser Problem.

Die Versuche wurden in dem Laboratorium von Herrn Emil Warburg in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt begonnen, wo wir, insbesondere unterstützt von Herrn Dr. Carl Müller, die bolometrische Strahlungsmessung gelernt haben. Wir haben als Versuchsobjekt eine einzellige Grünalge, Chlorella vulgaris, benutzt. Wir

haben die Grösse E unseres Quotienten, die absorbierte Strahlung, mittels eines Flächenbolometers gemessen, die Grösse U, die geleistete chemische Arbeit, mittels eines Manometers, an dem die bei Bestrahlung entwickelten Sauerstoffmengen abgelesen werden konnten.

II.

Sitz des Assimilationsvorgangs in der Pflanzenzelle sind besondere Organe, die Chromatophoren, in denen die assimilatorisch wirksame Strahlung absorbiert wird, und in denen die Endprodukte der Assimilation, Zucker und Sauerstoff, erscheinen. Dieses Organ, das in verschiedenartigen Formen auftritt, hat in unsrer Alge die Form einer Glocke, die der Wand der runden, im Durchmesser etwa 3 μ starken Zelle anliegt. Es enthält dasselbe Farbstoffgemisch, das Willstaetter[1]) in allen grünen Zellen antraf, das grüne Chlorophyll, das gelbe Caroten und das gelbe Xanthophyll. Die gelben Farbstoffe absorbieren merklich nur im Blau, das Chlorophyll in dem gesamten Bereich des sichtbaren Spektralgebiets, am stärksten im Blau und im Rot, wo zwischen 645 und 670 $\mu\mu$ die bekannte scharfe Chlorophyllbande liegt. Die Absorption in dem unsichtbaren Spektralgebiet ist für uns ohne Interesse, da bisher, mittels einwandfreier Methoden, nur im sichtbaren Gebiet assimilatorische Wirkung beobachtet wurde.

Nach einer bekannten Entdeckung von Willstaetter enthält das Chlorophyll Magnesium. Wird das Magnesium abgespalten, so bleibt ein wenig gefärbter Rest zurück, das Willstaettersche Phäophytin, das sich mit Metallsalzen wieder leicht zu tiefgefärbten Stoffen vereinigt. In dieser farbvertiefenden Wirkung sehen wir die Bedeutung des Magnesiums für den Assimilationsvorgang. Indem das Magnesium in den organischen Rest eintritt, wird das Absorptionsspektrum breiter und tiefer, es vermehren sich die Anregungsmöglichkeiten.

III.

Die Verwandlung von strahlender in chemische Energie in dem Chromatophor ist ein streng spezifischer Vorgang, d. h., absorbierte Strahlungsenergie kann allein zur Reduktion der Kohlensäure, nicht aber zur Reduktion anderer Stoffe verwendet werden.

Die Behauptung, dass allein Kohlensäure photochemisch reduziert werde, scheint zunächst im Widerspruch zu dem zu stehen, was wir beim Wachstum der Alge beobachten. Die Alge wächst, wenn wir sie in einer kohlensäurehaltigen Lösung anorganischer Salze bestrahlen.

---

[1]) Willstaetter und Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin 1913.

Die Substanz, die hierbei entsteht, enthält Wasserstoff, der aus dem Wasser der Nährlösung stammt, z. B. in den CH_2-Gruppen der Fettsäuren, und Stickstoff, der aus dem Nitrat der Nährlösung stammt, z. B. in den Amidogruppen des Eiweissmoleküls. Es muss also neben Kohlensäure auch Wasser und Nitrat reduziert werden, und in der Tat findet man[1]), wenn man unter Ausschluss von Kohlensäure bestrahlt, eine langsame Entwicklung von Sauerstoff aus Wasser und Nitrat.

Indessen lässt sich zeigen, dass sich Vorgänge dieser Art unter Vermittlung der Kohlensäure abspielen. Betrachten wir beispielsweise die Bildung von Amidostickstoff, so haben wir zunächst die Dunkelreaktion:

$$HNO_3 + H_2O + 2\,C = NH_3 + 2\,CO_2$$

(C für $^1/_6$ Molekül Traubenzucker) und darauf folgend die photochemische Reaktion:

$$2\,CO_2 = 2\,C + 2\,O_2.$$

Addieren wir beide Gleichungen, so fällt die Kohlensäure aus der Bilanz heraus, wir erhalten:

$$HNO_3 + H_2O = NH_3 + 2\,O_2$$

und wir haben scheinbar eine photochemische Reduktion von Wasser und Salpetersäure.

Derartige Vorgänge bewirken — und darauf kommt es hier an — dass eine bestrahlte Zelle an die Umgebung mehr Sauerstoff abgibt, als sie Kohlensäure aus der Umgebung aufnimmt. Die Verhältnisse liegen in unserm Fall so, dass die Alge 10 Moleküle Sauerstoff abgibt, während sie gleichzeitig nur 9 Moleküle Kohlensäure aufnimmt. Von diesen 10 Molekülen Sauerstoff stammen also 9 aus von aussen aufgenommener Kohlensäure, 1 Molekül aus innerhalb der Zelle gebildeter Kohlensäure.

Es ist notwendig, dass inbezug auf diese Verhältnisse Klarheit herrscht. Denn wir haben die chemische Arbeit aus der entwickelten Sauerstoffmenge berechnet unter der Annahme, dass ebensoviele Moleküle Kohlensäure gespalten, als Sauerstoffmoleküle entwickelt worden waren.

IV.

Neben der Verwandlung von strahlender in chemische Energie haben wir in der Zelle eine zweite Art von Energieverwandlung, die Verwandlung von chemischer Energie in Wärme, auf dem Umweg über noch nicht näher bekannte Energieformen. Während sich die Ver-

[1]) O. Warburg und E. Negelein, Über die Reduktion der Salpetersäure in grünen Zellen. Biochem. Zeitschr. **110**, 66 (1920).

wandlung erster Art in einem gesonderten Organ der Zelle bei Bestrahlung abspielt, findet die Verwandlung zweiter Art, die Atmung, in allen Teilen der Zelle und zu jeder Zeit statt.

Die Bedeutung der Kohlensäureassimilation für die organische Welt ist einfach und klar. Der Sinn der Atmung ist komplizierter und dunkler. Es mag hier die Bemerkung genügen, dass die lebende Zelle ein instabiles, mit merklicher Geschwindigkeit einem Gleichgewichtszustand zustrebendes System ist, das nur unter Aufwand von Arbeit erhalten werden kann. Das energetische Äquivalent dieser Arbeit ist die in der Atmung verbrauchte chemische Energie.

Die Gleichung der Atmung in unserem Fall lautet:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 = 6\,CO_2 + 6\,H_2O + 674000 \text{ cal.},$$

ein in der Bilanz der Kohlensäureassimilation genau entgegengesetzter Vorgang. Da es in keiner Weise gelingt, beide Vorgänge so zu trennen, dass nur die Assimilation übrig bleibt, so haben wir es bei unseren Versuchen immer mit beiden Vorgängen zu tun und eine Messung der Assimilation setzt die Kenntnis der Atmung voraus. Es ergibt sich so die Anordnung eines Assimilationsversuchs. Wir messen zunächst die Atmung getrennt von der Assimilation, d. h., den Sauerstoffverbrauch im Dunkeln, darauf den Sauerstoffwechsel bei Bestrahlung. Aus der Kombination beider Messungen, die auf gleiche Zeiten bezogen werden, finden wir die durch Bestrahlung entwickelte Sauerstoffmenge.

Bei diesem Verfahren wird vorausgesetzt, dass die Atmung während der Bestrahlung ebenso gross ist, wie vor der Bestrahlung im Dunkeln, eine Voraussetzung, die aus folgendem Grund nicht korrekt ist. Bringen wir in die anorganische Lösung, in der unsere Algen suspendiert sind, Traubenzucker, so dringt er in die Zelle ein und bewirkt hier, indem er die Konzentration an verbrennlicher Substanz vermehrt, einen Anstieg der Atmung. Bestrahlen wir, so bildet sich in dem Chromatophor Zucker, der alsbald in die Zelle hineindiffundiert und hier, wie der von aussen eingeführte Zucker, die Atmung beschleunigt. Man kann diese Wirkung der Bestrahlung auf die Atmung leicht nachweisen, indem man einige Zeit im Dunkeln gehaltene Zellen bestrahlt und dann wieder verdunkelt. Man findet dann, dass die Atmung nach der Bestrahlung grösser ist, als sie vorher im Dunkeln war, und dass sie im Dunkeln allmählich wieder absinkt.

Die Atmung wird also während der Bestrahlung grösser sein, als nach der Bestrahlung, der Zeit, in der wir sie messen. Indem wir aber für die Belichtungszeit eine zu kleine Atmung einsetzen, finden wir die geleistete chemische Arbeit kleiner, als sie tatsächlich ist.

Man kann diesen Fehler nicht ganz beseitigen, aber dadurch wesentlich verkleinern, dass man Bestrahlungs- und Verdunkelungsperioden fortgesetzt in kurzen Abständen folgen lässt. Man schafft so einigermassen stationäre Verhältnisse in der Zelle, die Zuckerkonzentrationen schwanken weniger, als im Lauf langer Perioden.

V.

Als Strahlungsquelle benutzten wir eine Metallfadenlampe mit Stickstofffüllung. Aus der Strahlung dieser Lampe nahmen wir mittels Ferro- und Kupfersulfat Rot und Ultrarot, mit Hilfe von Anilinfarb-

Fig. 2.

L = Lampe. a = Küvette mit fliessendem Wasser. b = Küvette mit 20% Ferrosulfat, Schichtdicke 2 cm. c = Küvette mit 12% Kupfersulfat, Schichtdicke 1 cm. d = Küvette mit 0·02% Tartrazin, 0·02% Rose bengale, Schichtdicke 1 cm. S = Spiegel. T = Versuchstrog. M = Manometer. E = Exzenterscheibe.

stoffen Blau und Grün heraus und verwandten im allgemeinen nur den von 570 bis 645 $\mu\mu$ reichenden Spektralbezirk, das ist Gelb und Gelbrot. Nach dem, was wir über die Absorption in dem Chromatophor erfahren haben, ist dies ein Bezirk, in dem von den drei Farbstoffen allein das Chlorophyll absorbiert, und zwar schwach absorbiert, indem die dunkeln Absorptionsbanden des Chlorophylls ausserhalb unseres Spektralbezirks liegen.

Die Strahlung, die mittels eines Regulierwiderstandes auf 1% konstant gehalten wurde, trat in horizontaler Richtung in einen Wasserthermostaten ein (Fig. 2) und traf hier auf einen um 45° gegen die Horizontale geneigten Spiegel, der sie senkrecht nach oben reflektierte. In

einer genau festgelegten Horizontalebene des Thermostaten befand sich die Blende des Bolometers, durch das die Intensität der Strahlung in der genannten Ebene gemessen wurde. Hierbei bedienten wir uns einer von Emil Warburg[1]) angegebenen Schaltung, bei der die in der Brücke auftretende Potentialdifferenz mittels eines zweiten Stromkreises kompensiert, das Galvanometer also nur als Nullinstrument gebraucht wurde. Wir eichten das Bolometer mit der Hefnerlampe nach Gerlach[2]) und erhielten die gesuchte Intensität in cal./sec./qcm mit einer Genauigkeit von etwa 1%.

War die Intensität gemessen, so ersetzten wir das Bolometer durch den Assimilationstrog, ein Glasgefäss, dessen Seitenwände aussen versilbert und zum Schutz des Silberspiegels verkupfert waren. Der Trog war zu $^2/_3$ mit einer Suspension grüner Zellen gefüllt. Sein nicht versilberter Boden kam genau an die Stelle des Thermostaten, an der sich vorher die Bolometerblende befunden hatte. Bei bekannter Grundfläche F des Troges und einer Bestrahlungszeit von t Sekunden war somit die in den Trog eingestrahlte Energie JFt cal.

Da jede Zelle Licht nicht nur absorbiert, sondern auch bricht, reflektiert und zerstreut, so wird der Strahlengang in der Zellsuspension ungeordnet und das diffus austretende Licht kann nicht gemessen werden. Die Schwierigkeit, die sich so der Absorptionsmessung entgegenstellte, haben wir umgangen, indem wir mit vollständiger Absorption arbeiteten, d. h., wir füllten eine so dichte Zellsuspension in den Trog ein, dass die gesamte eingestrahlte Energie absorbiert wurde. Der Beweis vollständiger Absorption wurde auf zwei Arten erbracht. Erstens hatte eine Vermehrung der Zelldichte keine Vermehrung der photochemischen Wirkung zur Folge, unsere Ausschläge waren unabhängig von der Zelldichte. Zweitens zogen wir den Farbstoff mit Alkohol aus und brachten die klare alkoholische Lösung in der fraglichen Konzentration und Schichtdicke zwischen Bolometer und Lampe. Das Bolometer zeigte dann keinen Ausschlag, zum Zeichen, dass die Absorption praktisch vollständig war. Wir fanden also die absorbierte Energie, indem wir sie gleich der eingestrahlten setzten.

Bei diesem Verfahren vernachlässigten wir die Lichtmengen, die infolge von Reflexion und Zerstreuung durch den Boden des Troges wieder austraten. Wir haben Grund zu der Annahme, dass diese Mengen relativ klein waren, dass wir also ohne merkliche Fehler ein-

[1]) E. Warburg, G. Leithäuser, E. Hupka, C. Müller, Über die Konstante c des Wien-Planckschen Strahlungsgesetzes. Ann. d. Physik, 4. Folge, Band **40**, 609 (1913).

[2]) W. Gerlach, Phys. Zeitschr. **14**, 577 (1903).

gestrahlte und absorbierte Energie gleichsetzen durften Trifft diese Annahme nicht zu, so haben wir für die absorbierte Energie einen zu grossen Wert eingesetzt, das Verhältnis $\frac{U}{E}$ also kleiner gefunden, als es tatsächlich war.

Wird die Strahlung vollständig absorbiert, so sinkt auf dem Weg durch den Trog ihre Intensität von J, der Intensität an der Eintrittsstelle, bis auf einen unmerklich kleinen Wert herab, und wir messen die Assimilation bei Intensitäten, die zwischen J und Null liegen. Denken wir uns den Inhalt des Troges durch horizontale Schnitte in kleine Scheiben von der Höhe dx zerlegt, so nimmt die pro Scheibe absorbierte Lichtmenge — mithin auch die photochemische Wirkung — von unten nach oben ab, während die Atmung in den Scheiben verschiedener Höhe nahezu gleich ist. Wir haben also in dem Trog ein veränderliches Verhältnis von Assimilation zu Atmung, in den untersten Schichten überwiegt die Assimilation, in den obersten die Atmung. Die Assimilation in dem ganzen Trog ist gleich der Summe der Assimilation in den einzelnen Scheiben und das entsprechende gilt von der Atmung in dem ganzen Trog.

Was wir messen, sind diese Summen, und es ist aus methodischen Gründen wünschenswert, dass das Verhältnis der Summen,

$$\frac{\text{Assimilation im ganzen Trog}}{\text{Atmung im ganzen Trog}},$$

nicht zu klein ist. Die Intensität der Strahlung an der Eintrittsstelle muss deshalb, wie eine einfache Rechnung lehrt, relativ hoch sein. Andererseits interessiert uns, wenn wir uns an unsere Aufgabe erinnern, allein die Assimilation bei niedrigen Intensitäten. Auf Grund dieser Überlegungen wird man einen Mittelweg einschlagen und die Intensität an der Eintrittsstelle so wählen, dass die Assimilation neben der Atmung noch mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden kann.

Dieser Bedingung genügt eine Intensität von $0{\cdot}2 \times 10^{-4}$ bis $0{\cdot}4 \times 10^{-4}$ cal./sek./qcm., das ist etwa der 1000. Teil der Intensität der Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche. Bestrahlten wir mit diesen Intensitäten, so betrug die Assimilation in den untersten Schichten des Troges das fünf- bis zehnfache der Atmung, die Assimilation in dem ganzen Trog $^1/_2$ bis $^1/_1$ der Atmung in dem ganzen Trog. Hierbei waren die Intensitäten hinreichend klein, und wir konnten, wenn wir zwei Messungen bei zwei verschiedenen Intensitäten machten, die Werte für die Intensität Null durch Interpolation finden.

VI.

Zur Messung der chemischen Arbeit, der Grösse U unseres Quotienten, wurde der Assimilationstrog, nach Füllung mit kohlensäurehaltiger Luft, mit dem **einen** Schenkel eines Barcroftschen Differentialmanometers[1]) verbunden (Fig. 3). An dem anderen Manometerschenkel befand sich ein ähnlicher Trog, der anstelle der Zellsuspension zellfreie Salzlösung enthielt. Bei dieser Anordnung zeigte das Manometer nur solche Druckänderungen an, die von der Tätigkeit der Zellen herrührten, während Schwankungen der Temperatur und des Atmosphärendruckes ohne Einfluss auf den Stand des Manometers waren.

Die mit dem Manometer verbundenen Tröge wurden mittels einer Exzenterscheibe — bei kleinen Exkursionen, jedoch hohen Tourenzahlen — schnell geschüttelt, so dass Gas- und Flüssigkeitsphase in jedem Augenblick nahezu im Gleichgewicht waren. Die Temperatur des Thermostaten war hierbei 10° und wurde auf einige hundertstel Grade konstant gehalten.

Wird in dem Trog Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt, so nimmt der Druck ab, weil Kohlensäure in Wasser leichter löslich ist, als Sauerstoff. Wird Kohlensäure in Sauerstoff verwandelt, so nimmt aus dem gleichen Grund der Druck zu. Kennt man die Volumina der gasförmigen und flüssigen Phase, so ergibt die Anwendung der Gasgesetze und des **Henrischen** Absorptionsgesetzes einen einfachen Ausdruck für die umgesetzte Sauerstoffmenge, die einer Druckänderung von einem Millimeter entspricht.

Da die Entwicklung eines Mols Sauerstoff einer Zunahme der Gesamtenergie von

Fig. 3.

K = Manometerkapillare von 0·2 qmm Querschnitt. V = Verbindungsschliff. T_1 = Trog mit Zellsuspension und kohlensäurehaltiger Luft gefüllt. T_2 = Trog mit Salzlösung und kohlensäurehaltiger Luft gefüllt. St = Stift, der in das Loch der Exzenterscheibe passt. L = Spitzenlager. S = Spiegel.

[1]) J. Barcroft, Journ. of Physiology **37**, 12 (1908).

112300 cal. enspricht, so war, wenn v ccm Sauerstoff entwickelt waren:

$$U = v \frac{112300}{22400} \text{ cal.}$$

Was die Genauigkeit der Messungen anbetrifft, so hing alles davon ab, ob es gelang, die Atmung hinreichend stationär zu halten. War das der Fall, so wurde die Atmung in Perioden von 5 Minuten, die Wirkung der Bestrahlung in Perioden von 10 Minuten bestimmt und v mit einer Genauigkeit von 5% erhalten. Dies also war der Fehler bei der Messung der Grösse U, der als solcher in den Quotienten $\frac{U}{E}$ einging. Der Fehler bei der Messung der Grösse E — mit 1% — war hiergegen klein.

VII.

Einige Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Wir finden in der ersten Spalte die Intensität J an der Eintrittsstelle in den Trog, in der zweiten Spalte das Produkt JFt, die in der Bestrahlungszeit absorbierte Energie E. Es folgt in der dritten Spalte der beobachtete Manometerausschlag Δh, in der vierten Spalte die Gefässkonstante K[1], die mit Δh multipliziert, den in der fünften Spalte stehenden Wert von v ergibt. In der sechsten Spalte ist der aus v berechnete Wert von U verzeichnet, in der siebenten Spalte der Quotient $\frac{U}{E}$, in der achten Spalte der Grenzwert $\lim \frac{dU}{dE}$ für $E = 0$.

Es ergibt sich aus der Tabelle, dass im Mittel etwa 70% der absorbierten Strahlungsenergie in chemische Energie umgewandelt werden können. Der höchste bisher gemessene Wert liegt nach einer Angabe von Brown und Escombe um 6%. Indessen sind die Versuche von Brown und Escombe[2], die mit anderen Objekten und mit Strahlung von anderer spektraler Zusammensetzung angestellt wurden, mit den unsrigen kaum vergleichbar.

Erinnern wir uns, dass wir zwei Fehler begehen, die den Wert unserer Quotienten herabdrücken — von denen der eine mit der Atmungsmessung, der andere mit der Absorptionsmessung zusammenhängt — so müssen wir die Werte der Tabelle als Minimalwerte betrachten. Die Ausbeuten an chemischer Energie waren möglicherweise grösser, als es den Anschein hat.

---

[1]) Vgl. die Bemerkungen zu Abschnitt VI, Formel 12.

[2]) Brown und Escombe, Proc. Roy. Soc. London, Ser. B. **76**, 24 (1905).

Tabelle 1.

Spektralbezirk (λ) = 570—645 $\mu\mu$. Bestrahlte Fläche (F) = 14 qcm.
Bestrahlungszeit (t) = 600 Sek.

Nr.	J auffallende Intensität (cal./qcm/Sek.)	$E = J \cdot F \cdot t$ = in t Sek. absorbierte Energie (cal.)	Δh = beobachteter Manometerausschlag (mm)	K (Gefässkonstante)	v = in t Sek. entwickelter Sauerstoff (cmm)	U (cal.)	$\frac{U}{E} \cdot 100$	$\lim\limits_{E=0} \frac{dU}{dE} \cdot 100$
1	$0{\cdot}162 \cdot 10^{-4}$ $0{\cdot}327 \cdot 10^{-4}$	0·136 0·275	6·9 10·3	2·23	15·4 23·0	0·078 0·116	57 42	72
2	$0{\cdot}203 \cdot 10^{-4}$ $0{\cdot}406 \cdot 10^{-4}$	0·171 0·341	8·5 13·8	2·23	19·0 30·8	0·096 0·155	56 45	67
3	$0{\cdot}212 \cdot 10^{-4}$ $0{\cdot}424 \cdot 10^{-4}$	0·178 0·356	9·4 14·5	2·23	21·0 32·4	0·106 0·163	60 46	73
4	$0{\cdot}215 \cdot 10^{-4}$ $0{\cdot}430 \cdot 10^{-4}$	0·181 0·362	8·8 13·1	2·23	19·7 29·2	0·099 0·147	55 41	69
5	$0{\cdot}215 \cdot 10^{-4}$ $0{\cdot}430 \cdot 10^{-4}$	0·181 0·362	9·1 15·3	2·23	20·3 34·1	0·102 0·172	56 48	66
6	$0{\cdot}197 \cdot 10^{-4}$ $0{\cdot}389 \cdot 10^{-4}$	0·166 0·327	8·4 15·5	2·33	19·6 36·2	0·099 0·183	60 56	64
7	$0{\cdot}202 \cdot 10^{-4}$ $0{\cdot}397 \cdot 10^{-4}$	0·169 0·334	10·3 14·7	2·33	24·0 34·3	0·121 0·173	72 52	92
8	$0{\cdot}182 \cdot 10^{-4}$ $0{\cdot}358 \cdot 10^{-4}$	0·153 0·301	7·8 12·2	2·33	18·2 28·5	0·092 0·144	60 48	72
9	$0{\cdot}178 \cdot 10^{-4}$ $0{\cdot}350 \cdot 10^{-4}$	0·149 0·295	7·3 13·8	2·33	17·0 32·2	0·086 0·162	58 55	60
10	$0{\cdot}178 \cdot 10^{-4}$ $0{\cdot}350 \cdot 10^{-4}$	0·149 0·295	8·3 15·8	2·33	19·4 36·9	0·098 0·186	66 63	68
11	$0{\cdot}173 \cdot 10^{-4}$ $0{\cdot}343 \cdot 10^{-4}$	0·145 0·288	8·8 14·7	2·33	20·5 34·3	0·103 0·173	71 60	83
12	$0{\cdot}175 \cdot 10^{-4}$ $0{\cdot}347 \cdot 10^{-4}$	0·147 0·291	7·2 12·5	2·33	16·8 29·2	0·085 0·147	58 51	65
							Mittel:	71

Es ist nicht ohne Interesse, den Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation mit dem Energieumsatz bei einfachen chemischen Reaktionen zu vergleichen. Bestrahlt man mit der Wellenlänge 209 $\mu\mu$, so ist nach E. Warburg[1])

---

[1]) E. Warburg, Quantentheoretische Grundlagen der Photochemie, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 54 (1920).

bei der Reaktion	$\frac{U}{E} \cdot 100$
$3\,O_2 = 2\,O_3$	50
$2\,HBr = H_2 + Br_2$ (gasförmig	18
$2\,HJ = H_2 + J_2$ (gasförmig)	2·1

Eine höhere Ausbeute als 50% — im Fall der Ozonisierung des Sauerstoffs durch die Wellenlänge 209 $\mu\mu$ — ist unseres Wissens bisher nie gemessen worden.

VIII.

Die nächste Aufgabe ist es nunmehr, das Verhältnis $\frac{U}{E}$ in verschiedenen Spektralbezirken zu messen. Versuche in dieser Richtung sind begonnen, jedoch noch nicht abgeschlossen. Die Schwierigkeit liegt in der Beschaffung einer Lichtquelle von hoher Flächenhelligkeit, die bei spektraler Zerlegung schmale Bezirke hinreichender Intensität liefert und die lange Zeit konstant brennt.

Immerhin lassen die bisher vorliegenden Versuche erkennen, dass in den Spektralbezirken, in denen die Chromatophorenfarbstoffe am stärksten absorbieren, im Blau und im oben erwähnten Bezirk des Rot, $\frac{U}{E}$ nicht grösser, wahrscheinlich aber etwas kleiner ist, als im Gelb und Gelbrot. $\frac{U}{E}$ würde dann in der Nähe des Gelb ein flaches Maximum zeigen, ähnlich wie die Intensität der Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche.

IX.

Bei der Betrachtung der Tabelle fällt auf, dass der Quotient $\frac{U}{E}$ Schwankungen unterworfen ist, die ausserhalb der Fehlergrenzen liegen. Viel grösser waren die Schwankungen im Gesamtverlauf der etwa 2000 Versuche, indem wir anfangs wenig mehr als 20% fanden. Der Energieumsatz ist also in hohem Masse veränderlich mit dem Zustand der Zelle und es erhebt sich die Frage, ob wir die Bedingungen angeben können, unter denen der eine oder andere dieser verschiedenartigen Zustände entsteht.

Die Bedingung, auf die es hier in erster Linie ankommt, ist eine einfache. Züchten wir bei hohen Lichtstärken — etwa in 7 cm von einer 75 Wattlampe — so entstehen Zellen, die nur einen geringen Bruchteil der absorbierten Strahlungsenergie in chemische Energie ver-

wandeln können. Züchten wir bei niedriger Lichtstärke — etwa in 30 cm Entfernung von einer 75 Wattlampe — so entstehen Zellen, die einen grossen Bruchteil der absorbierten Strahlungsenergie in chemische Energie verwandeln können. Man wird in diesem Verhalten eine zweckmässige Anpassung an äussere Verhältnisse sehen, da offenbar das Interesse der Zelle an der Ausnutzung der eingestrahlten Energie umso grösser ist, je weniger Energie ihr in der Zeiteinheit zugeführt wird.

Lässt man hellgezüchtete Zellen bei niedriger Lichtstärke weiterwachsen, so ändert sich ihre chemische Zusammensetzung im Lauf weniger Tage, ihre Substanz wird prozentisch reicher an Chlorophyll. Aus „Lichtpflanzen“ sind „Schattenpflanzen“ geworden, die als feiner schwarzer Sand den Boden der Kulturgefässe bedecken. Dies ist der Zustand, in dem die absorbierte Strahlung am besten ausgenutzt werden kann. Dauernd bei niedriger Lichtstärke gezüchtet, degenerieren die Zellen, sie verkleben und wachsen merklich langsamer. Man darf deshalb die bei niedriger Lichtstärke gewachsenen Zellen nicht zur Nachzucht benutzen, sondern man hält am besten eine Stammkultur bei hellem Tageslicht, lässt von hier aus abgezweigte Kulturen etwa acht Tage bei schwacher Beleuchtung wachsen und misst dann den Energieumsatz. Tut man das, so wird man immer Material haben, das den grösseren Teil der absorbierten Strahlungsenergie in chemische Energie verwandeln kann.

X.

Können wir uns durch Variation der Kulturbedingungen Organismen verschaffen, die absorbierte Energie in verschiedenem Masse ausnutzen, so ist es andererseits auch möglich, den Energieumsatz eines gegebenen Organismus direkt zu beeinflussen. Wie bisher, so haben wir im folgenden nur den Energieumsatz bei niedrigen Bestrahlungsintensitäten im Auge, sehen also von den besonderen Faktoren, die den Energieumsatz bei hohen Intensitäten bestimmen, völlig ab.

Bringen wir gewisse chemisch indifferente Stoffe in das Chromatophor hinein, so sinkt die Ausbeute an chemischer Energie, um so mehr, je ausgesprochener diese Stoffe die Eigenschaft haben, an Grenzflächen adsorbiert zu werden[1]). Entfernen wir sie wieder aus dem Chromatophor, so wird der Energieumsatz alsbald wieder normal.

Derartige und andere Versuche, auf die wir hier nicht eingehen, führen zu der Auffassung, dass wir es mit einem Vorgang an Grenz-

---

[1]) O. Warburg, Biochem. Zeitschr. **103**, 188 (1920); Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 70 (1922).

flächen zu tun haben. Wir wollen diese Auffassung folgendermassen präzisieren: Die in Wasser unlöslichen Chromatophorenfarbstoffe sind mit dem farblosen Gerüst des Chromatophors zu einem festen Adsorbens verbunden. An der Grenze dieses gefärbten Adsorbens gegen den farblosen wässrigen Inhalt des Chromatophors ist die Kohlensäure — in einer noch nicht näher bekannten Form[1]) — adsorbiert. Hier, in der Grenzschicht, wird die von den Farbstoffen aufgenommene Energie auf das Kohlensäuremolekül übertragen. Es ist damit zunächst die Tatsache erklärt, dass gelöste oder kolloidal verteilte Chromatophorenfarbstoffe nicht imstande sind, bei Bestrahlung Kohlensäure zu spalten. Der Versuch, mit Hilfe vom Chromatophor abgelöster Farbstoffe Kohlensäure zu reduzieren, verlief, so oft er unternommen wurde, negativ.

Betrachten wir die Vorgänge, die sich in der genannten Grenzschicht abspielen, etwas näher, so ergibt zunächst die Anwendung der Quantentheorie, wieviel Energie von einem Farbstoffmolekül bei der Absorption aufgenommen wird. Bei Bestrahlung mit Natriumlicht, dessen Wellenlänge etwa dem Schwerpunkt der von uns angewandten Strahlung entsprechen dürfte, ist der fragliche Energiebetrag etwa 49000 cal. (wobei wir der Übersichtlichkeit wegen $h\nu$ mit der Avogadroschen Zahl multiplizieren). Dies also ist die Energie, die ein Mol Chlorophyll bei der Absorption von Natriumlicht aufnimmt.

Um ein Mol Kohlensäure nach der Assimilationsgleichung zu reduzieren, ist eine Energiezufuhr von 112300 cal. erforderlich, woraus folgt, dass ein Kohlensäuremolekül mit mindestens 3 Farbstoffmolekülen in Wechselwirkung treten muss. Wie man sich den Vorgang der Energieübertragung im einzelnen auch denken mag, jedenfalls verläuft er unter geeigneten Bedingungen so, dass der grössere Teil der absorbierten Strahlungsenergie von dem Kohlensäuremolekül aufgenommen und in ihm zur Leistung chemischer Arbeit benutzt wird. Insbesondere ist hier für Zwischenreaktionen von erheblicher Wärmetönung kein Raum.

Willstaetter[2]) hat die Vermutung ausgesprochen, dass bei der Kohlensäureassimilation aus Kohlensäure oder einem Kohlensäurederivat zunächst Ameisensäureperoxyd entstehe:

---

[1]) In einem langsam verlaufenden chemischen Dunkelvorgang, der sogenannten Blackmannschen Reaktion, wird die Kohlensäure, nachdem sie in die Zelle hineindiffundiert ist, zunächst verändert, und zwar offenbar so, dass aus CO_2 oder H_2CO_3 ein stärker adsorbierbarer Stoff entsteht. Die Blackmannsche Reaktion bestimmt den Umsatz in chemische Energie bei hohen Bestrahlungsintensitäten, d. h. unter Bedingungen, von denen in dieser Untersuchung nicht die Rede ist.

[2]) Willstätter und Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918, S. 416.

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>C=O \longrightarrow \begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$$

(Kohlensäure) (Ameisensäureperoxyd).

Die Abspaltung des Peroxydsauerstoffs würde Formaldehyd, die Kondensation des Formaldehyds würde Traubenzucker liefern, beides freiwillig verlaufende mit geringer Wärmetönung verbundene Reaktionen. Die chemische Arbeit wird bei dem ersten Vorgang geleistet, bei dem innerhalb des Kohlensäuremoleküls eine Umlagerung von Atombindungen erfolgt. Dies ist ein von Kohlensäure zum Traubenzucker führender Weg, auf dem — so wie wir es verlangen — Zwischenreaktionen von erheblicher Wärmetönung nicht vorkommen.

XI.

Die bei der Absorption aufgenommene Energie steht einem Molekül nur für kurze Zeit in freiverwandelbarer Form zur Verfügung. Diese Zeit, die sogenannte „Lebensdauer“ des energiereichen Moleküls, schätzt man im allgemeinen auf 10^{-8} Sekunden. Trifft ein Chlorophyllmolekül innerhalb dieser kurzen Zeit nicht auf ein Kohlensäuremolekül, so ist die absorbierte Strahlungsenergie für die chemische Arbeitsleistung verloren.

Soll also die absorbierte Energie möglichst vollständig ausgenutzt werden, so darf kein Teil der Oberfläche länger als 10^{-8} Sekunden mit einem anderen Stoff, als mit Kohlensäure bedeckt sein, eine Bedingung, die niemals erfüllt sein kann, weil die Zelle neben Kohlensäure andere adsorbierbare Stoffe, zum mindesten Traubenzucker, in gelöster Form enthält. Diese Stoffe werden Kohlensäure von der Oberfläche verdrängen. Sie werden zwar in kinetischem Austausch mit der Kohlensäure ihre Plätze an der Oberfläche wechseln, jedoch zeitweise bestimmte Oberflächenbezirke blockieren und hier den Umsatz in chemische Energie verhindern.

Die Theorie erklärt in einfacher Weise eine Reihe von Tatsachen: dass eine Zelle, die schwach belichtet wurde — also wenig Zucker enthält — die Energie vollständiger ausnutzt, als eine stark vorbelichtete Zelle; dass chemisch indifferente Stoffe, die an Grenzflächen gehen, den Umsatz in chemische Energie verhindern; dass die schwach adsorbierbare Blausäure, die andere Vorgänge in dem Chromatophor hemmt, ohne Einfluss auf den Energieumsatz ist. Die Theorie erklärt allgemein, warum der Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation keine konstante Grösse ist, sondern veränderlich mit dem Zustand der Zelle.

Spezieller Teil.

Zu den Abschnitten II und IX.

Züchtung der Chlorella. Stammlösungen zur Herstellung der Kulturflüssigkeit.

I.	$MgSO_4\,7H_2O$	50 g: 1000 ccm	aus Glas destill. Wassers	(0·2 molar)
II.	KNO_3	25 g: 1000 „	„ „	(0·25 „)
III.	KH_2PO_4	25 g: 1000 „	„ „	(0·18 „)
IV.	$FeSO_4\,7H_2O$	2·8 g: 1000 „	„ „	(0·01 „)

100 ccm I, 100 ccm II, 100 ccm III und 1 ccm IV wurden mit Leitungswasser auf 1000 ccm aufgefüllt. Das Leitungswasser war in bezug auf

Fig. 4.

S = Stahlflasche mit 4% Kohlensäure in Luft. W = Wasser von 20°. K = Kulturkolben (300 ccm Rauminhalt). L = ½ Watt Metallfadenlampe von 75 Watt Stromverbrauch.

Ca $2{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ molar, in bezug auf Fe $1 \cdot 10^{-6}$ molar. Die Kulturflüssigkeit war somit in bezug auf

$MgSO_4$	0·02 molar
KNO_3	0·025 molar
KH_2PO_4	0·018 molar
Ca	0·0024 molar
$FeSO_4$	0·00001 molar.

Die Anordnung der Kultur ist aus Fig. 4 ersichtlich. Gaszuleitungs- und Ableitungsrohre sind in die Kolben eingeschmolzen, Schliffe sind vermieden, um die Nährlösung vor Verunreinigung mit Dichtungsfett zu schützen.

Die Einsaat pro Kolben beträgt 0·05 ccm Zellen (= 10 mg Trockensubstanz) in 250 ccm Kulturflüssigkeit. Nach Vermehrung auf das vier- bis fünffache werden die Algen auf der Zentrifuge mehrfach mit frischer Nährlösung gewaschen, in einem graduierten Zentrifugierröhrchen gemesssen und dann in die Kolben eingesäet. Die zur Nachzucht bestimmten Zellen hält man bei natürlichem Licht an einem Nordfenster. Die zum Versuch bestimmten Zellen werden im Dunkelzimmer, wie in Fig. 4 veranschaulicht, eine Woche lang bestrahlt und vermehren sich dabei auf etwa das vierfache.

Trotz der Rührung durch die Gasdurchleitung setzen sich die Algen am Boden der Kolben langsam ab. Es genügt, sie im Lauf von 24 Stunden einmal aufzuwirbeln. Fortgesetzte mechanische Schüttelung der Kolben hat nach unsern Erfahrungen keine Vorteile. Die Zellen sollen sich bei leichtem Schütteln der Kolben sofort wieder fein verteilen. Kleben sie am Boden der Kolben oder aneinander, so ist die Kultur auszuscheiden.

Absorptionsspektrum der Chlorella. Bekanntlich zeigt in der Zelle gebundenes Chlorophyll ein etwas anderes Absorptionsspektrum als gelöstes Chlorophyll. Betrachtet man das Absorptionsspektrum einer Algensuspension, so erscheint die rote Chlorophyllbande weniger scharf und um etwa 30 $\mu\mu$ nach dem langwelligen Ende des Spektrums verschoben.

Zu den Abschnitten III und IV.

Die Menge des von der Alge in einer bestimmten Zeit aufgenommenen oder abgegebenen Sauerstoffs (in ccm von 0°, 760 mm *Hg*) sei x_{O_2}, die Menge der von der Alge gleichzeitig aufgenommenen oder abgegebenen Kohlensäure sei x_{CO_2}; Gasaufnahme werde negativ, Gasabgabe werde positiv gerechnet. Wir bilden die Quotienten

$$\frac{-x_{O_2}}{+x_{CO_2}} \text{ (respiratorischer Quotient) und}$$

$$\frac{+x_{O_2}}{-x_{CO_2}} \text{ (assimilatorischer Quotient).}$$

Zur Bestimmung der Quotienten diente ein beiderseitig mit Schwanzhähnen versehener flacher Rezipient (*R* in Fig. 6), dessen etwa 12 ccm fassender Rauminhalt mit 5 ccm Zellsuspension gefüllt wurde. Bei geöffneten Hähnen in einen Wasserthermostaten von 10° versenkt, wurde eine Gasmischung bekannter Zusammensetzung durchgeleitet, bis sich die Flüssigkeit mit dieser ins Gleichgewicht gesetzt hatte; dann wurden die Hähne geschlossen und der bei Schluss der Hähne herrschende

Atmosphärendruck notiert. Der Rezipient wurde im Thermostaten bei 10° eine passende Zeit — verdunkelt oder bestrahlt — geschüttelt (Fig. 5) und dann durch Schliff mit dem Messrohr eines Haldaneschen Analysenapparates verbunden. In dieses wurde der grösste Teil der im Gasraum enthaltenen Gase so übergeführt, dass eine Entgasung der Zellsuspension vermieden wurde. Dies geschah nach Fig. 6, indem in den vertikal gestellten Rezipienten von unter her 10%ige Kochsalzlösung langsam einfloss. Der Prozentgehalt an Sauerstoff und Kohlensäure wurde dann in bekannter Weise ermittelt.

Fig. 5.

Fig. 6.
R = Rezipient. S = Zellsuspension. K = 10%ige Kochsalzlösung. M = Messrohr des Haldaneschen Analysenapparates.

Zur Berechnung von x_{O_2} und x_{CO_2} bezeichnen wir mit:

P den Gesamtdruck im Rezipienten bei Beginn des Versuchs in mm Hg,

P' den Gesamtdruck im Rezipienten bei Beendigung des Versuchs im mm Hg,

T die Thermostatentemperatur in absoluter Zählung,

p den Sättigungsdruck des Wasserdampfes bei T Grad in mm Hg,

α_{O_2} den Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffs in der Suspensionsflüssigkeit bei T Grad,

α_{CO_2} den Absorptionskoeffizienten der Kohlensäure in der Suspensionsflüssigkeit bei T Grad,

v_F das Volumen der eingefüllten Zellsuspension in ccm,

v_G das Volumen des Gasraumes in ccm,

$b_{O_2} b_{CO_2} b_{N_2}$ den Prozentgehalt der Gasmischung an O_2, CO_2 und N_2 vor dem Versuch,

$b'_{O_2} b'_{CO_2} b'_{N_2}$ den Prozentgehalt der Gasmischung an O_2, CO_2 und N_2 nach dem Versuch.

Dann ist:

$$x_{O_2} = \left(v_G \frac{273}{T} + v_F \alpha_{O_2}\right)\left(\frac{P' - p}{760} \frac{b'_{O_2}}{100} - \frac{P - p}{760} \frac{b_{O_2}}{100}\right). \quad (1)$$

$$x_{CO_2} = \left(v_G \frac{273}{T} + v_F \alpha_{CO_2}\right)\left(\frac{P' - p}{760} \frac{b'_{CO_2}}{100} - \frac{P - p}{760} \frac{b_{CO_2}}{100}\right). \quad (2)$$

Der Gesamtdruck P' nach dem Versuch lässt sich aus dem Resultat der Gasanalyse in einfacher Weise berechnen. Da Stickstoff von der Alge weder gebunden noch entwickelt wird, bleibt der Partialdruck des Stickstoffs während des Versuchs konstant. Ergibt die Analyse gleichwohl eine Änderung des Prozentgehalts an Stickstoff, so muss sich der Gesamtdruck geändert haben und es gilt:

$$(P - p) \frac{b_{N_2}}{100} = (P' - p) \frac{b'_{N_2}}{100},$$

$$P' - p = (P - p) \frac{b_{N_2}}{b'_{N_2}}. \quad (3)$$

Aus (3), (2) und (1):

$$x_{O_2} = \left[v_G \frac{273}{T} + v_F \alpha_{O_2}\right] \frac{P - p}{760 \cdot 100} \left(\frac{b_{N_2}}{b'_{N_2}} b'_{O_2} - b_{O_2}\right) \quad (4)$$

$$x_{CO_2} = \left[v_G \frac{273}{T} + v_F \alpha_{CO_2}\right] \frac{P - p}{760 \cdot 100} \left(\frac{b_{N_2}}{b'_{N_2}} b'_{CO_2} - b_{CO_2}\right). \quad (5)$$

Die eckig eingeklammerten Ausdrücke sind für verschiedene Versuche konstant, wenn man mit denselben Gas- und Flüssigkeitsräumen und bei derselben Temperatur arbeitet (in den Protokollen als „Gefässkonstanten“ mit K_{O_2} und K_{CO_2} bezeichnet).

Das Messrohr des Analysenapparates war in $^1/_{50}$ ccm geteilt, der Ablesungsfehler war etwa $^1/_{100}$ ccm. Die Änderungen im Sauerstoff- oder Kohlensäuregehalt der eingeführten Gasproben betrugen einige $^1/_{10}$ ccm, so dass die Quotienten auf etwa 5% genau bestimmt werden konnten.

Beispiele.

Respiratorischer Quotient. Dichte der Zellsuspension: 0·2 ccm (= 40 mg) Zellen auf 5 ccm.

$$v_F = 5; \quad v_G = 6{\cdot}1; \quad K_{O_2} = 6{\cdot}09; \quad K_{CO_2} = 11{\cdot}9.$$

Barometerstand bei Schluss der Hähne: 758 mm *Hg*. Prozentische Zusammensetzung der Gasmischung vor dem Versuch: 3·72% CO_2, 20·36% O_2, 75·92% N_2. Prozentische Zusammensetzung der Gasmischung nach 5 stündigem Schütteln bei 10° dunkel: 8·60% CO_2, 12·28% O_2, 79·12% N_2.

$$x_{O_2} = -0{\cdot}515 \text{ ccm}; \quad x_{CO_2} = +0{\cdot}532 \text{ ccm}; \quad \frac{-x_{O_2}}{+x_{CO_2}} = 0{\cdot}97.$$

Assimilatorischer Quotient. Dichte der Zellsuspension: 0·1 ccm (= 20 mg) Zellen auf 5 ccm.

$$v_F = 5; \quad v_G = 6{\cdot}1; \quad K_{O_2} = 6{\cdot}09; \quad K_{CO_2} = 11{\cdot}9.$$

Prozentische Zusammensetzung der Gasmischung vor dem Versuch: 6·86% CO_2, 19·6% O_2, 73·54% N_2. Barometerstand bei Schluss der Hähne: 763 mm *Hg*. Prozentische Zusammensetzung der Gasmischung nach 1½ stündigem Schütteln bei 10° und Belichtung durch eine 25 Watt Metallfadenlampe in 8 cm Entfernung: 3·125% CO_2, 26·37% O_2, 70·5% N_2.

$$x_{O_2} = +0{\cdot}475 \text{ ccm}; \quad x_{CO_2} = -0{\cdot}425 \text{ ccm}; \quad \frac{+x_{O_2}}{-x_{CO_2}} = 1{\cdot}12.$$

Assimilatorischer Quotient. Dichte der Zellsuspension: 0·1 ccm (= 20 mg) Zellen auf 5 ccm.

$$v_F = 5; \quad v_G = 6{\cdot}1; \quad K_{O_2} = 6{\cdot}09; \quad K_{CO_2} = 11{\cdot}9.$$

Prozentische Zusammensetzung der Gasmischung vor dem Versuch: 6·86% CO_2, 19·6% O_2, 73·54% N_2. Barometerstand bei Schluss der Hähne: 758 mm *Hg*. Prozentische Zusammensetzung der Gasmischung nach 2 stündigem Schütteln bei 10° und Belichtung wie im vorhergehenden Versuch: 0·32% CO_2, 31·19% O_2, 68·49% N_2.

$$x_{O_2} = +0{\cdot}847 \text{ ccm}; \quad x_{CO_2} = -0{\cdot}778 \text{ ccm}; \quad \frac{+x_{O_2}}{-x_{CO_2}} = 1{\cdot}09.$$

Assimilatorischer Quotient. Dichte der Zellsuspension: 0·1 ccm (= 20 mg) Zellen auf 5 ccm.

$$v_F = 5; \quad v_G = 6{\cdot}1; \quad K_{O_2} = 6{\cdot}09; \quad K_{CO_2} = 11{\cdot}9.$$

Prozentische Zusammensetzung der Gasmischung vor dem Versuch: 6·86% CO_2, 19·6% O_2, 73·54% N_2. Barometerstand bei Schluss der Hähne: 755 mm *Hg*. Prozentische Zusammensetzung der Gasmischung nach 1½ stündigem Schütteln bei 10° und Belichtung wie im vorhergehenden Versuch: 3·20% CO_2, 26·11% O_2, 70·69% N_2.

$$x_{O_2} = +0{\cdot}452 \text{ ccm}; \quad x_{CO_2} = -0{\cdot}412 \text{ ccm}; \quad \frac{+x_{O_2}}{-x_{CO_2}} = 1{\cdot}1.$$

Zu Abschnitt V.

Das zur Strahlungsmessung benutzte Bolometer bestand aus zwei Rahmenpaaren. Jeder Rahmen enthielt zehn mit Platinschwarz bedeckte Platinstreifen von 34 mm Länge und etwa 1·8 mm Breite und besass einen Widerstand von etwa 20 Ohm. Je zwei hintereinander

geschaltete Rahmen bildeten einen Zweig der Wheatstoneschen Brücke. Die Schaltung der Brücke, des Galvanometers und des Kompensationskreises ergibt sich aus Fig. 7.

Jedes Rahmenpaar war so montiert, dass die Zwischenräume des einen Gitters durch die Streifen des andern Gitters überdeckt wurden, wodurch eine Fläche von etwa 1000 qmm entstand. Mit Hilfe einer Reihe verschieden grosser Blenden wurde die „nutzbare" Bolometerfläche nach E. Warburg[1]) ermittelt, ein in der Mitte der Fläche liegender Bezirk von etwa 300 qmm.

Die Rahmenpaare befanden sich in einem mit Fenster versehenen Kasten, dessen Wände — von innen nach aussen — aus starkwan-

Fig. 7.

R = Widerstand, durch den die Empfindlichkeit des Galvanometers variiert werden kann. *G* = Galvanometer. *K* = Kompensationswiderstand.

digem Kupfer, mehrfachen Lagen Asbestpappe und aus Holz bestanden. Das Fenster war verschliessbar durch eine Quarzscheibe, die nur zur Eichung herausgenommen wurde.

Eichung des Bolometers. Die nach Gerlach[2]) aufgestellte Hefnerlampe war 1 m von der Bolometerblende (275 qmm) entfernt. Temperatur des Raumes 15°. Spannung des Brückenakkumulators 2·00 Volt. Spannung des Kompensationsakkumulators 2·01 Volt. Galvanometerausschlag etwa 33 Skalenteile. Um das Galvanometer auf die Nullstellung zurückzubringen, mussten in den Kompensationskreis 11400 Ohm gelegt werden.

1) E. Warburg, Zeitschr. f. Elektrochemie 1921, S. 135.

2) W. Gerlach, Physik. Zeitschr. 14, 577 (1903).

Setzt man nach Gerlach[1]) die Energie, die pro Sekunde durch 1 qcm der Blendenöffnung geht, gleich $22.6 \cdot 10^{-6}$ cal., so ist die Intensität J, bei der ω Ohm zur Kompensation des Galvanometerausschlags erforderlich sind

$$J = \frac{11400}{\omega} 22{\cdot}6 \cdot 10^{-6} \text{ cal./sek./qcm,} \tag{1}$$

falls Blendenöffnung, Zimmertemperatur und Spannung der Akkumulatoren dieselben sind, wie bei der Eichung.

Für die Zimmertemperatur[2]) t, die Spannung des Brückenakkumulators V_B und die Spannung des Kompensationsakkumulators V_K ist

$$J = \frac{11400}{\omega\left(1 + 0{\cdot}01 \cdot \frac{15 - t}{3}\right)} \cdot 22{\cdot}6 \cdot 10^{-6} \frac{V_K}{2{\cdot}01} \cdot \frac{2{\cdot}00}{V_B}. \tag{2}$$

Korrektion. War das Bolometer geeicht, so wurde das Fenster mit der Quarzplatte verschlossen und der Kasten, wie in Abschnitt III beschrieben, in den Thermostaten eingesetzt. Das Wasser des Thermostaten reichte bis nahe an die Bolometerblende, ohne sie jedoch zu berühren. Wir hatten so dreimal einen Strahlungsverlust durch Reflexion, nämlich an der Grenze Wasser-Luft, Luft-Quarz und Quarz-Luft. Andererseits tauchte der Assimilationstrog in das Wasser ein und wir hatten zweimal einen Strahlungsverlust durch Reflexion, nämlich an der Grenze Wasser-Glas und Glas-Wasser.

Den reflektierten Bruchteil α der Strahlung setzen wir nach Fresnels Formel für senkrechte Incidenz

$$= \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \quad (n \text{ das Brechungsverhältnis}).$$

Wir finden so

für den Übergang	α
Wasser-Luft	0·02
Luft-Quarz	0·047
Quarz-Luft	0·044
Wasser-Glas	0·0055
Glas-Wasser	0·005

Mit Hilfe dieser Zahlen war die nach Formel (2) berechnete Intensität J zu korrigieren und es ergab sich die gesuchte Intensität, die pro Sekunde und qcm in die Zellsuspension eintretende Energie,

$$J_{\text{korr.}} = 1{\cdot}1 \cdot J.$$

[1]) W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **14**, 577 (1903).

[2]) Vgl. E. Warburg und C. Müller, Über einige Eigenschaften des Bolometers. Verh. d. D. Physik. Ges. **18**, 245 (1916).

Die Strahlungsquelle war auf einer eisernen Schiene verschiebbar, wie auf einer Photometerbank. Durch Verschieben der Lampe auf der Schiene wurden die Intensitäten der Bestrahlung variiert.

Die Schiene und die Stellung der Lampe zur Schiene wurden so fixiert, dass die Intensität der Strahlung in der ganzen Fläche des Assimilationstroges gleich war. Die bestrahlte Fläche des Assimilationstroges war 1400 qmm, die Bolometerblende 275 qmm. Durch Verschieben des Bolometers konnte die Intensität an verschiedenen Stellen der 1400 qmm gemessen werden. Unter Kontrolle mittels des Bolometers liess sich die Lampe leicht so einstellen, dass die Intensität der Strahlung an verschiedenen Stellen der 1400 qmm um weniger als 1 $^0/_0$ differierte.

Blende des Assimilationstroges. Um Strahlungsverluste durch Zerstreuung nach den Seiten zu vermeiden, war am Boden des Assimilationstroges eine ringförmige Blende befestigt, die einen 6·5 mm breiten Ring vom Rande her abblendete. Die bestrahlte Fläche war also kleiner als der Boden des Assimilationstroges.

Die Absorptionströge befanden sich in einem grossen, mit Wasser gefüllten Trog, dessen Temperatur innerhalb eines Grades konstant gehalten wurde. Dies war notwendig, weil sich die Absorptionskoeffizienten unserer Flüssigkeiten mit der Temperatur erheblich änderten.

Interpolation für die Intensität Null. Wir bezeichnen mit:

I die Intensität der Strahlung an der Eintrittsstelle in den Assimilationstrog,

d die Höhe der Zellsuspension in dem Assimilationstrog,

F die bestrahlte Fläche des Assimilationstroges,

E die pro Sekunde in dem ganzen Trog absorbierte Strahlungsenergie,

U die pro Sekunde in dem ganzen Trog geleistete chemische Arbeit.

Dann ist in der Entfernung x vom Boden des Assimilationstroges die Intensität der Strahlung

$$i = I\varphi(x)$$

und die zwischen x und $x + dx$ pro Sekunde absorbierte Energie

$$dE = FI\varphi'(x)\,dx$$

oder die in dem ganzen Trog pro Sekunde absorbierte Energie

$$E = FI\int_0^d \varphi'(x)\,dx.$$

Für grosse Werte von d, das heisst für vollständige Absorption, wird das bestimmte Integral

$$\int_0^d \varphi'(x)\,dx = 1 \quad \text{und} \quad E = FI.$$

Nach Fig. 1 ist U im allgemeinen nicht proportional E, sondern in komplizierterer Weise von E abhängig. Entwickeln wir die unbekannte Funktion $U = \psi(E)$ in eine Potenzreihe, die wir mit dem quadratischen Glied abbrechen, so können wir schreiben

$$U = a + bE + cE^2, \tag{1}$$

worin a, b und c Konstanten bedeuten. Für $E = 0$ ist $U = 0$, folglich $a = 0$; b und c werden mit Hilfe von zwei Messungen bei zwei verschiedenen Intensitäten ermittelt. Insbesondere findet man die Konstante

$$b = \frac{U_2 E_1^2 - U_1 E_2^2}{E_2 E_1^2 - E_1 E_2^2}. \tag{2}$$

Differenzieren wir Gleichung (1) nach E, so erhalten wir

$$\frac{dU}{dE} = b + 2cE$$

und für $E = 0$

$$\lim_{E=0} \frac{dU}{dE} = b.$$

Die nach Gleichung (2) berechnete Konstante b ist also der gesuchte Grenzwert, der Energieumsatz unter der Bedingung, dass U proportional E, das heisst, dass in jeder Elementarschicht der Zellsuspension dU proportional dE ist.

In der graphischen Darstellung (Fig. 1) der Funktion $U = \psi(E)$ bedeutet die Konstante b den Tangens des Winkels, unter dem die Kurve $\psi(E)$ aus dem Koordinatenanfangspunkt aufsteigt.

Zu Abschnitt VI.

Der Thermostat bestand aus (unbelegten) Spiegelglasscheiben, die wie die Wände einer Absorptionsküvette wasserdicht verbunden waren. Er wurde mit Wasser gefüllt und durch Kühlwasser, das ihn durchfloss, auf 10° gehalten. Das Kühlwasser zweigten wir von einem breiten schnell durchflossenen Rohr mittels eines Rossignolventils — wie man es zur Regulierung von Gasströmen benutzt — ab und konnten so die Temperatur leicht auf einige $^1/_{100}$ Grade konstant halten. Zur Rührung diente ein schnellrotierender Glasflügel.

Die Temperatur von 10° wurde gewählt, weil die Atmung bei 10° nur halb so gross war, wie bei 20°, der Temperatur, bei der die Zellen gezüchtet waren. Es kam hinzu, dass wir bei 10° die Ausbeute höher fanden, als bei 20°. Dies beruhte jedoch nicht — wie wir früher glaubten[1] — auf einer Beeinflussung des Energieumsatzes durch die Temperatur, sondern darauf, dass die Atmung nach der Belichtung bei 20° schneller absank, als bei 10° und so der in Abschnitt IV besprochene Fehler bei 20° grösser war, als bei 10°.

Die Manometerkapillare hatte einen Querschnitt von 0·178 qmm. Jeder Schenkel war etwa 350 mm lang und über eine Strecke von 300 mm in mm geteilt. Hinter der Kapillare befand sich ein Spiegel.

Als Sperrflüssigkeit benutzten wir Isokapronsäure (Isobutylessigsäure). Vor andern Sperrflüssigkeiten hat sie den Vorzug, dass sie — obwohl relativ leicht beweglich — bei Zimmertemperatur einen verschwindend kleinen Dampfdruck besitzt, dass sie ferner Fett löst und so die Wände der Kapillare selbst reinigt. Ihr spezifisches Gewicht fanden wir bei 15° = 0·926, woraus sich der „Normaldruck in Kapronsäure“ $= \frac{760 \cdot 13{\cdot}6}{0{\cdot}926} = 11160$ mm berechnet.

Da die Steighöhe der Kapronsäure in einer Kapillare von dem genannten Querschnitt etwa 24 mm beträgt, so durften nur gut kalibrische Kapillaren für das Manometer verwendet werden. Beim Verschieben eines kleinen Quecksilberfadens in unserer Kapillare fanden wir die grösste Differenz des Durchmessers gleich 0·5%, eine Differenz, die auf Steighöhen umgerechnet 0·12 mm Kapronsäure bedeutet.

Die Tröge, die mit dem Manometer verbunden wurden, unterscheiden wir als „Versuchstrog“ — in den die Zellsuspension eingefüllt wurde — und als „Kontrolltrog“ — in den die Salzlösung eingefüllt wurde (Fig. 3). Die Böden der Tröge hatten einen Durchmesser von etwa 55 mm, der Rauminhalt der Tröge war etwa 56 ccm. Ihre Form ist aus Fig. 3 ersichtlich. Mit Hilfe von Glasperlen wurde der Rauminhalt des Kontrolltroges dem des Versuchstroges bis auf $^1/_{10}$ ccm gleichgemacht.

Die Tröge waren aus einem Stück geblasen, wobei besonders auf fehlerfreie Beschaffenheit der Böden geachtet wurde. Sprengte man die geblasenen Böden ab und liess an ihrer Stelle planparallele Böden aufbrennen, so wurden keine besseren Ausbeuten erhalten. Es ist

[1] O. Warburg, Theorie der Kohlensäureassimilation, Die Naturwissenschaften, 1921, Heft 18.

daraus zu schliessen, dass beim Durchgang der Strahlung durch einen gutgeblasenen Boden keine nennenswerte Verluste entstehen.

Die Füllung der Tröge. Die Tröge wurden zu etwa $^2/_3$ mit Flüssigkeit gefüllt und zwar der Kontrolltrog mit einer Salzlösung, die in bezug auf

$MgSO_4$	. . . .	0·02 molar
KNO_3	. . . .	0·025 „
KH_2PO_4	. . . .	0·018 „
$FeSO_4$	. . . .	0·00005 „

war, der Versuchstrog mit derselben Salzlösung, in der 0·4 ccm Zellen (= 200 mg Trockensubstanz) suspendiert waren. Diese Zellmenge genügte zur vollständigen Absorption der Strahlung nicht nur bei ruhendem Trog, sondern in jeder durch die Schüttelbewegung hervorgerufenen Lage der Zellsuspension.

Waren die Flüssigkeiten eingefüllt, so wurde zunächst mittels eines kleinen Röhrchens eine Gasmischung von 4 Volumenprozent Kohlensäure in Luft bis zur annähernden Sättigung durchgeleitet. Dann wurden die Tröge mit dem Manometer verbunden und die Gasräume der Tröge mit der gleichen Gasmischung gefüllt, indem das Gas durch den Hahn der Verbindungskapillare (Fig. 3) eintrat, durch den Tubus des Troges austrat. So vorbereitet wurde der Apparat in die Schüttelvorrichtung des Thermostaten eingespannt.

Schüttelvorrichtung. Die mit 400 Touren pro Minute rotierende Scheibe E (Fig. 2) war mit einem Loch versehen, in das der Zapfen St (Fig. 3) des Manometerbügels eingesetzt wurde. Der Mittelpunkt des Loches war 2 mm von der Scheibenachse entfernt. Indem die Tröge sich schnell ohne grosse Exkursionen um ihre Ruhelage bewegten, wurden Flüssigkeits- und Gasphase gemischt, ohne dass in der Flüssigkeit „Trichter" — die einen Verlust an Strahlung verursacht hätten — auftraten.

Um das Hochkriechen von Flüssigkeit aus den Trögen in die Kapillare zu verhindern, waren die Verbindungshelme innen mit (festem) Paraffin ausgegossen. Den Flüssigkeiten — sowohl der Salzlösung, als auch der Zellsuspension — war eine Spur flüssigen Paraffins zugesetzt. Wir erreichten so, dass Blasen, die beim Schütteln an der Phasengrenze auftraten, bei Unterbrechung des Schüttelns sofort platzten, eine Vorbedingung für genaue Druckmessungen.

Durch eine besondere Vorrichtung konnte die Schüttelung schnell unterbrochen und wieder in Gang gesetzt werden. Die Ablesung des Druckes geschah bei stillstehendem Apparat und dauerte 10 bis 15

Sekunden, während deren praktisch kein Ausgleich zwischen Flüssigkeits- und Gasphase stattfand. Wurde der Apparat zu den Zeiten 0, t_1, t_2 angehalten, so ergaben die Ablesungen die Atmung oder Assimilation für die Zeitintervalle $t_1 - 0$ und $t_2 - t_1$. Die Zeitpunkte des Anhaltens also, nicht etwa die mittleren Zeiten der Ablesung, bestimmten die Dauer der Versuchsperioden.

Nachwirkung. Beim Übergang von Verdunkelung zu Bestrahlung beobachteten wir „Nachwirkungen", d. h., die Wirkung der Bestrahlung schien erst einige Zeit nach Beginn der Bestrahlung einzusetzen, nach Verdunkelung noch einige Zeit fortzudauern. Die Erscheinung hat mit der früher beschriebenen photochemischen Induktion[1]) — die nur bei sehr hohen Bestrahlungsintensitäten auftritt — nichts zu tun, sondern war bedingt durch die Zeit, die der Konzentrationsausgleich zwischen Zellinnerem und umgebender Flüssigkeit, zwischen Flüssigkeit und Gasraum, in Anspruch nahm. Unter diesen Umständen durfte die Wirkung der Bestrahlung nicht direkt nach Unterbrechung der Bestrahlung abgelesen werden, sondern erst nach Ablauf einer gewissen Dunkelzeit.

Berechnung. Die Aufgabe, aus der am Manometer auftretenden Niveaudifferenz die in dem Versuchstrog entwickelte Sauerstoffmenge zu berechnen, zerlegen wir in zwei Teile.

1. Wir berechnen zunächst die Niveaudifferenz h, die auftritt, wenn in den Gasraum des Versuchstroges v_0 cmm irgendeines Gases entwickelt werden. Es sei

V das Volumen des Gasraumes — sowohl des Kontrolltrogs, als auch des Versuchstrogs — bis zum Meniskus der auf gleichem Niveau stehenden Sperrflüssigkeit in cmm,

A der Querschnitt der Manometerkapillare in qmm,

T die (absolute) Versuchstemperatur,

P_0 der Normaldruck in mm Kapronsäure,

P der Gesamtdruck in den Trögen bei Beginn des Versuchs (Atmosphärendruck bei Schluss der Hähne) in mm Kapronsäure,

v_0 die in den Gasraum des Versuchstroges entwickelte, auf Normalverhältnisse reduzierte Gasmenge in cmm,

h die der Entwicklung von v_0 cmm Gas entsprechende Niveauänderung in mm Kapronsäure,

P_1 der Druck in dem Versuchstrog, in dessen Gasraum v_0 cmm Gas entwickelt worden sind.

---

[1]) O. Warburg, Biochem. Zeitschr. **103**, 188 (1920).

Dann haben wir

$$v_0 = \frac{P_1}{P_0}\frac{273}{T}\left(V + A\frac{h}{2}\right) - \frac{P}{P_0}\frac{273}{T}V \tag{1}$$

$$P_1 = h + P\frac{V}{V - A\frac{h}{2}}. \tag{2}$$

Ist das Volumen der Manometerkapillare klein gegen den Gesamtgasraum, so wird nach Elimination von P_1

$$v_0 = h\left[\frac{273}{T}\frac{V + AP}{P_0}\right]. \tag{3}$$

Dies ist die von Barcroft für sein Differentialmanometer gegebene Formel.

Schwankungen des Atmosphärendrucks P von 750 bis 770 mm Hg ändern den in der eckigen Klammer stehenden Ausdruck nicht merklich, wenn A klein ist. Für eine gegebene Temperatur und ein gegebenes Volumen V ist dieser Ausdruck also konstant; er soll mit k bezeichnet werden. (3) wird dann

$$v_0 = hk. \tag{4}$$

k bedeutet hier die (auf Normalverhältnisse reduzierten) cmm Gas, die der Niveauänderung von 1 mm Kapronsäure entsprechen.

k wird nach Barcroft, sowie Münzer und Neumann[1]) am einfachsten bestimmt, indem man eine bekannte Gasmenge v_0 in den Versuchstrog hineindrückt und h notiert. k ist dann gleich $\frac{v_0}{h}$.

2. v_0 ist in dem Assimilationsversuch die Differenz der in den Gasraum entwickelten Sauerstoffmenge und der aus dem Gasraum verschwundenen Kohlensäuremenge. Die weitere Aufgabe besteht nun darin, aus der beobachteten Grösse h und der nach (4) berechneten Grösse v_0 die in den ganzen Trog — in den Gasraum und in die Flüssigkeit — entwickelte Sauerstoffmenge zu berechnen.

Wir setzen

$$v_0 = \beta v_0 - (\beta - 1)v_0, \tag{5}$$

worin βv_0 die in den Gasraum entwickelte Sauerstoffmenge, $(\beta - 1)v_0$ die aus dem Gasraum verschwundene Kohlensäuremenge bedeutet.

Wir setzen ferner

$$h = \beta h - (\beta - 1)h, \tag{6}$$

[1]) Biochem. Zeitschr. **81**, 319 (1917).

worin wir unter βh die Zunahme des Sauerstoffpartialdrucks, $(\beta - 1)h$ die Abnahme des Kohlensäurepartialdrucks verstehen, die einer Entwicklung von v_0 cmm Gas in den Gasraum entsprechen.

Sei weiterhin

x_{O_2} die in den ganzen Trog entwickelte Sauerstoffmenge in cmm (auf Normalverhältnisse reduziert)

x_{CO_2} die aus dem ganzen Trog verschwundene Kohlensäuremenge in cmm (auf Normalverhältnisse reduziert),

α_1 der Absorptionskoeffizient des Sauerstoffs bei T^0 in der Salzlösung,

α_2 der Absorptionskoeffizient der Kohlensäure bei T^0 in der Salzlösung

v_F das Volumen der in den Trog eingefüllten Flüssigkeit in cmm,

so haben wir

$$x_{O_2} = \beta v_0 + \beta \frac{h}{P_0} v_F \alpha_1 \tag{7}$$

$$x_{CO_2} = (\beta - 1) v_0 + (\beta - 1) \frac{h}{P_0} v_F \alpha_2 \tag{8}$$

und wenn wir den assimilatorischen Quotient $= 1$ setzen, als dritte Gleichung

$$x_{O_2} = x_{CO_2}. \tag{9}$$

Eliminieren wir aus (7), (8) und (9) β und x_{CO_2}, so wird

$$x_{O_2} = \frac{\left(v_0 + \frac{h v_F \alpha_2}{P_0}\right)\left(v_0 + \frac{h v_F \alpha_1}{P_0}\right)}{\frac{h v_F(\alpha_2 - \alpha_1)}{P_0}}. \tag{10}$$

Setzen wir nach (4) $v_0 = hk$, so wird

$$x_{O_2} = h \left[\frac{\left(k + \frac{v_F \alpha_2}{P_0}\right)\left(k + \frac{v_F \alpha_1}{P_0}\right)}{\frac{v_F(\alpha_2 - \alpha_1)}{P_0}}\right]. \tag{11}$$

Der in der eckigen Klammer stehende Ausdruck ist für gegebene k und v_F konstant. Wir bezeichnen ihn mit K. K bedeutet die (auf Normalverhältnisse reduzierten) in den ganzen Trog entwickelten cmm Sauerstoff, die der Niveauänderung von 1 mm Capronsäure entsprechen.

Zahlenbeispiel. Wir geben die Abmessungen für ein oft benutztes Differentialmanometer und die Werte für T, α_1 und α_2, die unseren Versuchsbedingungen entsprechen.

$$\left.\begin{aligned} V &= 16440 \\ A &= 0{\cdot}178 \\ T &= 283 \\ P_0 &= 11160 \end{aligned}\right\} \text{ woraus nach (3) und (4) folgt: } k = 1{\cdot}59.$$

Ferner:

$$\left.\begin{aligned} v_F &= 38000 \\ \alpha_1 &= 0{\cdot}038\,^{1)} \\ \alpha_2 &= 1{\cdot}182\,^{1)} \end{aligned}\right\} \text{ woraus nach (11) folgt: } K = 2{\cdot}49.$$

Korrektionen.

1. Nach Gleichung (2) ist die Druckänderung ΔP in dem Versuchstrog, wenn die Niveauänderung der Sperrflüssigkeit h mm beträgt

$$\Delta P = h + P\left(\frac{V}{V - A\,\frac{h}{2}} - 1\right),$$

während wir in Gleichung (6) die beobachtete Niveauänderung h gleich der Änderung des Gesamtdruckes gesetzt haben.

Vertauschen wir in Gleichung (10) h durch ΔP, so wird die Konstante K kleiner und zwar — bei Zugrundelegung der voranstehenden Zahlen — um $1\,^0/_0$.

2. Ist der assimilatorische Quotient $\frac{x_{O_2}}{x_{CO_2}}$ nicht $= 1$, sondern $= \gamma$, so haben wir an Stelle Gleichung (9)

$$\frac{x_{O_2}}{x_{CO_2}} = \gamma$$

und erhalten statt Gleichung (11)

$$x_{O_2} = h\left[\frac{\left(\gamma k + \gamma\,\frac{v_F\,\alpha_2}{P_0}\right)\left(k + \frac{v_F\,\alpha_1}{P_0}\right)}{k(\gamma - 1) + \gamma\,\frac{v_F\,\alpha_2}{P_0} - \frac{v_F\,\alpha_1}{P_0}}\right]. \qquad (12)$$

Nach den Bemerkungen zu Abschnitt III ist $\gamma = 1{\cdot}1$. Berechnet man K — unter Zugrundelegung der voranstehenden Zahlen — mit $\gamma = 1{\cdot}1$ nach Gleichung (12), so wird $K = 2{\cdot}39$ oder um $4\,^0/_0$ kleiner, als mit $\gamma = 1$.

Beide Korrektionen fallen ins Gewicht und müssen an K angebracht werden.

---

[1]) Absorptionskoeffizient des Sauerstoffs und der Kohlensäure bei 10°, korr. für die Salzlösung nach Geffken, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 257 (1904).

Beispiel eines Versuchsprotokolls. t (Bestrahlungszeit in Sek.), F (bestrahlte Fläche) = 14 qcm. $K = 2{\cdot}23$.

Beispiel eines Versuchsprotokolls. t (Bestrahlungszeit in Sek.), F (bestrahlte Fläche) = 14 qcm. $K = 2{\cdot}23$.

Zeit	Δh				
600″ hell 300″ dunkel	vorbehandelt				$J = 0{\cdot}424 \cdot 10^{-4}$ cal./Sek./qcm
300″ dunkel	− 6·5	300″ dunkel	− 6·25		$J \cdot F \cdot t = E = 0{\cdot}356$ cal.
		900″ dunkel	− 18·75	Differenz	$\Delta' h$ (Mittel) = 14·45 mm
600″ hell 300″ dunkel	− 4·1	600″ hell 300″ dunkel	− 4·1	$\Delta' h = +14{\cdot}65$	$\Delta' h \cdot k = v = 32{\cdot}3$ cmm
300″ dunkel	− 6·0	300″ dunkel	− 5·85		$U = 0{\cdot}163$ cal.
600″ hell 300″ dunkel	− 3·3	900″ dunkel	− 17·55	Differenz	$\frac{U}{E} \cdot 100 = 45{\cdot}7$
300″ dunkel	− 5·7	600″ hell 300″ dunkel	− 3·3	$\Delta' h = +14{\cdot}25$	
600″ hell 300″ dunkel	vorbehandelt				$J = 0{\cdot}212 \cdot 10^{-4}$ cal./Sek./qcm
300″ dunkel	− 5·0	300″ dunkel	− 5·05		$J \cdot F \cdot t = E = 0{\cdot}178$ cal.
		900″ dunkel	− 15·15	Differenz	$\Delta' h$ (Mittel) = 9·37 mm
600″ hell 300″ dunkel	− 6·0	600″ hell 300″ dunkel	− 6·0	$\Delta' h = +9{\cdot}15$	$\Delta' h \cdot k = v = 20{\cdot}9$ cmm
300″ dunkel	− 5·1	300″ dunkel	− 5·1		$U = 0{\cdot}105$ cal.
600″ hell 300″ dunkel	− 5·7	900″ dunkel	− 15·3	Differenz	$\frac{U}{E} \cdot 100 = 59$
300″ dunkel	− 5·1	600″ hell 300″ dunkel	− 5·7	$\Delta' h = +9{\cdot}6$	
600″ hell 300″ dunkel	vorbehandelt	300″ dunkel	− 5·1		
300″ dunkel	− 5·1	900″ dunkel	− 15·3	Differenz	$J = 0{\cdot}424 \cdot 10^{-4}$ cal./Sek./qcm
600″ hell 300″ dunkel	− 1·1	600″ hell 300″ dunkel	− 1·1	$\Delta' h = +14{\cdot}2$	$J \cdot F \cdot t = E = 0{\cdot}356$ cal.
300″ dunkel	− 5·1	300″ dunkel	− 5·1		$\Delta' h$ (Mittel) = 14·5 mm
		900″ dunkel	− 15·3	Differenz	$\Delta' h \cdot k = v = 32{\cdot}4$ cmm
600″ hell 300″ dunkel	− 0·3	600″ hell 300″ dunkel	− 0·3	$\Delta' h = +15{\cdot}0$	$U = 0{\cdot}163$ cal.
300″ dunkel	− 5·1	300″ dunkel	− 4·95		$\frac{U}{E} \cdot 100 = 45{\cdot}7$
600″ hell 300″ dunkel	− 0·5	900″ dunkel	− 14·85	Differenz	
300″ dunkel	− 4·8	600″ hell 300″ dunkel	− 0·5	$\Delta' h = +14{\cdot}35$	

$$\lim_{E=0} \frac{dU}{dE} \cdot 100 = 72.$$

Zu Abschnitt IX.

Chlorophyllgehalt der Algen. Wir zentrifugierten die Zellen zusammen, ersetzten die umgebende Salzlösung durch mehrmaliges Waschen auf der Zentrifuge durch destilliertes Wasser — was ohne Schädigung der Zellen möglich ist — und verwandten einen Teil der so erhaltenen Suspension zur Bestimmung der Trockensubstanz, den andern Teil extrahierten wir auf der Zentrifuge mit absolutem Methylalkohol, wobei der gesamte Farbstoff in kurzer Zeit in Lösung ging, während ein rein weisses Zellsediment zurückblieb.

Zur Bestimmung der in der Lösung vorhandenen Chlorophyllmenge verfuhren wir nach Willstaetter und Stoll[1]) indem wir die gelben Pigmente abtrennten und die Chlorophyllinkaliumlösung im Kolorimeter mit einer Lösung von bekanntem Chlorophyllinkaliumgehalt verglichen. Die Vergleichslösung stellten wir uns aus kristallisiertem Äthylchlorophyllid[1]) her, das wir auf Rat von Professor Kolkwitz-Dahlem aus Aegopodium podagraria (Giersch) gewannen. Hierbei erwies es sich als zweckmässig, das mit dem Alkohol vermischte Blattmehl (100 g Blattmehl mit 200 ccm 90 %igem Äthylalkolhol) mindestens vier Tage bis zur Verarbeitung stehen zu lassen.

Einige Bestimmungen seien hier angeführt:

„Tageslichtzellen“ 164 mg Trockensubstanz enthielten 4·34 mg Chlorophyll oder 2·6 %.

In 10 cm Entfernung von einer 75-Wattlampe gezüchtete Zellen. 111 mg Trockensubstanz enthielten 2·03 mg Chlorophyll oder 1·8 %.

„Schattenzellen“ (75-Wattlampe, 32 cm). 120·6 mg Trockensubstanz enthielten 4·93 mg Chlorophyll oder 4·08 %.

„Schattenzellen“ (75-Wattlampe 32 cm). 186·6 mg Trockensubstanz enthielten 7·40 mg Chlorophyll oder 3·96 %.

Nach Willstaetter und Stoll[2]) liegt der Chlorophyllgehalt normaler Blätter zwischen 0·6 und 1·2 %. Der Chlorophyllgehalt der Algen war also höher als der normaler Blätter.

---

[1]) Willstaetter und Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913.

[2]) Willstaetter und Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918, S. 3.

Zum Problem des Kristallwachstums.

Von

M. Volmer.

(Eingegangen am 10. 6. 22.)

Lange Zeit hindurch glaubte man in dem Prinzip von Curie und Wulff, nach welchem jeder Kristall bestrebt ist, eine solche Form anzunehmen, dass seine freie Energie der Oberfläche ein Minimum ist, eine Grundlage für eine allgemeine Theorie des Kristallwachstums zu haben. Dass dieses Prinzip aber tatsächlich ohne Bedeutung ist, geht, wie besonders Valeton[1]) neuerdings betont, bereits aus den viel älteren Ausführungen von W. Gibbs hervor, wonach bei makroskopischen Kristallen, an welchen allein die Beobachtungen gemacht wurden, das Gleichgewicht in bezug auf die Kristallform völlig indifferent ist, da der Einfluss des von der Oberflächenenergie herrührenden Gliedes im Ausdruck für das thermodynamische Potential bei solchen Kristallen verschwindend klein ist.

Trotzdem wird die Theorie von Curie nur ungern aufgegeben[2]), und zwar wohl deshalb, weil damit dieses Forschungsgebiet zunächst eines jeden leitenden Grundprinzips völlig beraubt ist.

Man hat versucht durch kinetische Vorstellungen[3]) in speziellen Fällen Aufschluss über die Ursache der verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten eines Kristalls in verschiedenen Richtungen zu

---

[1]) Valeton, Verh. d. sächs. Ges. d. W., Leipzig 1915, S. 1. Die darüber hinausgehende Kritik der Curieschen Auffassung durch Valeton dürfte aber nach Ansicht des Verf. nicht berechtigt sein.

[2]) P. Ehrenfest, Ann. d. Physik **48**, 360 (1915); Born und Stern, Über die Oberflächenenergie der Kristalle und ihren Einfluss auf die Kristallgestalt, Berl. Akad. Ber. 901 (1919).

[3]) Valeton, Physik. Zeitschr. **21**, 606 (1920).

erhalten, doch kann hieraus kein allgemeines Prinzip abgeleitet werden[1]).

In der vorliegenden Arbeit werden einige Konsequenzen aus neueren Beobachtungen gezogen, in deren Verfolgung sich ein neuer Weg zu bieten scheint, der aus den Schwierigkeiten herausführen kann.

Um die Ideen in konkreter Weise wiederzugeben, war es notwendig, an verschiedenen Stellen teils Annahmen zu machen, die noch bestätigt oder möglicherweise auch modifiziert werden müssen, teils rohe Schätzungen von Grössen vorzunehmen, deren Kenntnis zur Zeit noch fehlt. Dadurch erhält die ganze Darlegung den Charakter eines vorläufigen Entwurfes, dessen Mitteilung aber dadurch gerechtfertigt erscheint, dass der Grundgedanke erhalten bleibt, wenn auch im einzelnen wesentliche Änderungen vorgenommen werden sollten.

Die Resultate einiger vorhergehenden Arbeiten sind folgende[2]):

1. Bei der Bildung von *Hg*-Kristallen aus übersättigtem Dampf bei niedrigem Drucke wurde festgestellt, dass das Wachsen der Kristalle nicht dadurch geschieht, dass die ankommenden Moleküle[3]) einfach an den nächsten freien Gitterpunkten angelagert werden, sondern dass sich die Moleküle zum Kristall erst im kondensierten Zustand ordnen.

2. Es lassen sich Gründe angeben, welche es sehr unwahrscheinlich erscheinen lassen, dass dieses Wachsen im kondensierten Zustand dadurch erfolgt, dass neue Moleküle sich in das fertige Gitter hineindrängen und so den Kristall auseinandertreiben.

3. Es wird deshalb geschlossen, dass die neu kondensierten Moleküle sich zunächst in einem beweglichen Zustand auf der Oberfläche des Kristalls befinden und hier gelegentlich zu kleinen neuen „zweidimensionalen" Keimen zusammentreten, welche dann seitlich die auf der Oberfläche sich bewegenden Moleküle anlagern und zu vollständigen neuen Netzebenen auswachsen.

Diese Auffassung wird durch neue mikroskopische Beobachtungen an wachsenden Kristallen weiter gestützt. Die Versuchsobjekte waren:

a) *Hg*-Kristalle im *Hg*-Dampf bei niedrigem Druck,

b) elektrolytisch wachsende Kristalle von *Cd* und *Sn*,

c) PbJ_2-Kristalle, die beim Zusammentreffen von Bleinitrat und Jodkaliumlösung entstehen.

---

1) Volmer, Physik. Zeitschr. **22**, 646 (1921).

2) Zeitschr. f. Physik **7**, 13 (1921); **9**, 193 (1922).

3) Das Wort Molekül wird im folgenden ganz allgemein gebraucht, auch wenn es sich speziell um Atome oder Ionen handelt.

Stellt man bei 500 bis 1000 facher Vergrösserung auf eine der vollkommen eben erscheinenden Kristallflächen ein, so beobachtet man direkt, dass schnell nacheinander neue Schichten sich auf der Kristallfläche bilden, und zwar beginnt diese Schichtbildung an einer Stelle und breitet sich von da in konstanter Dicke schnell über die ganze Fläche aus. Insbesondere ist die gleichmässige Dicke der Schichten mit Sicherheit an den Interferenzfarben der dünnen Kristallblättchen von PbJ_2 zu erkennen. Der Beginn der Bildung einer neuen Schicht wird bemerkt an dem Auftreten eines anderen Farbtones an einer Stelle, dieser Fleck breitet sich seitlich aus, wobei innerhalb der Flächen rechts und links der stets scharfen Grenze die Farbtöne während der Verschiebung der Grenze konstant bleiben. Daraus folgt, dass das Wachsen einer Kristallfläche ein diskontinuierlicher Vorgang ist, indem nacheinander Schicht auf Schicht entsteht. Diese neuen Schichten können verschiedene Dicken haben, die nach dem Grad, in welchem sich der Farbton ändert, beurteilt werden können[1]. Die untere Grenze der auftretenden Schichtdicken ist nicht direkt beobachtbar, aber aus der völligen Analogie der Erscheinung mit der von Marcellin studierten kann geschlossen werden, dass sie wie bei einer Molekülschicht liegt. Je dünner die Schicht, um so schneller erfolgt ihre Ausbreitung. Bei Metallkristallen erweckt diese Ausbildung und Auswachsung der Schichten den Eindruck, als ob über die Oberfläche flüssige Metallschichten fliessen. Die sichtbar dünnsten Schichten eilen mit ausserordentlicher Geschwindigkeit über die Flächen, durch Überholung entstehen dickere Schichten, die sich sodann ganz langsam weiter vorschieben. Diese Tatsache findet sofort ihre Erklärung aus der unter 3. angeführten Auffassung des Vorganges.

Interessant dürfte ein Vergleich der hier an der Hand der Experimente erlangten Auffassung mit dem Bild sein, welches sich Gibbs[2]) von dem Vorgang des Kristallwachstums gemacht hat: „... wir können nicht annehmen, dass ein Körper von innerem Bau und äusserer Gestalt eines Kristalls durch einen völlig stetigen Vorgang oder einen, der in demselben Sinne wie Verflüssigung und Verdampfung zwischen

[1]) Diese beim Wachsen entstehenden Schichten sind genau der gleichen Art, wie solche, die von Marcellin [Ann. d. Physik **10**, 189 (1918)] beim Zerreissen von Glimmer erhalten wurden. Es ist mir besonders wertvoll, dass dies bestätigt wurde von Herrn Dr. Müller, welcher im hiesigen physikalischen Institut die Versuche von Marcellin wiederholt und weiter fortführt.

[2]) Gibbs, Thermodynamische Studien, S. 380—381; siehe auch die Fussnoten daselbst.

Flüssigkeit und Gas oder der entsprechende Vorgang zwischen einem amorphen festen Körper und einer Flüssigkeit stetig ist, wächst oder sich auflöst. Der Vorgang ist eher als periodischer anzusehen usw."

Betrachten wir einen Kristall im Gleichgewicht mit seinem gesättigten Dampf und nehmen wir den beweglichen Zwischenzustand der Moleküle beim Wachsen als bewiesen an, so ergibt sich sofort, dass der Kristall dauernd von einer adsorbierten Schicht seiner eigenen Moleküle umgeben ist. Es scheint, dass das Vorhandensein einer solchen Zwischenschicht auch unabhängig von den genannten Experimenten einfach aus der Tatsache folgt, dass an der Oberfläche des Kristalls van der Waalssche Kräfte vorhanden sind. Dieselben Gründe, die nach Hulshof[1]) und Bakker[2]) zur Annahme einer Übergangsschicht an der Grenze flüssig-gasförmig massgebend sind, dürften auch hier Geltung haben. Für die Existenz einer Adsorptionsschicht sprechen ausserdem die Beobachtungen von Marc[3]) über die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme übersättigter Lösungen beim Hineinbringen der Kristalle. Dabei erhält er im ersten Moment eine verhältnismässig viel stärkere Abnahme, die er in dem obigen Sinn deutet.

Das thermodynamische Potential ist natürlich an allen Stellen der Adsorptionsschicht dasselbe wie im Dampf und im Kristall, die mittlere Dichte der Moleküle in der Adsorptionsschicht ändert sich jedoch mit der kristallographischen Natur der Fläche, weil das Adsorptionspotential für verschiedene Gitterebenen verschieden sein muss. Bezüglich der Adsorption fremder Stoffe liegen dafür direkte experimentelle Erfahrungen vor[3]). Es ist für die eigenen Molekeln zu schliessen aus der von Born und Stern an einem Modell berechneten Tatsache, die aber ohne Bedenken (auch für homeopolare Stoffe) verallgemeinert werden kann, dass die spezifische Oberflächenenergie [ungenauer Oberflächenspannung[4])] verschiedene Werte für verschiedenartige Kristallflächen hat. Die Oberflächenenergie ist aber ein Mass für die unabgesättigten Anziehungskräfte der in der Oberfläche liegenden Molekeln, auf die jede Adsorption zurückzuführen ist[5]). Es wäre für das folgende überaus wichtig, wenn an irgendeinem speziellen Modell z. B. $NaCl$, die Adsorptionspotentiale für Na und Cl berechnet

---

1) Hulshof, Ann. d. Physik **4**, 165 (1901).

2) Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 708 (1899) bis **61**, 273 (1920).

3) Marc, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 109 (1910); **75**, 710 (1911); **81**, 641 (1913).

4) Vgl. Gibbs, Thermodynamische Studien, S. 369, Fussnote.

5) Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 521 (1914); Langmuir, Phys. Rev. **6**, 79 (1915).

würden. Vorläufig wollen wir, um die Idee weiter durchführen zu können, die mittleren Adsorptionspotentiale proportional den spezifischen Oberflächenenergien, und weiter das Potential innerhalb der Absorptionsschichten konstant gleich A_1 bzw. A_2 setzen. Ferner behandeln wir diese mittleren Potentiale in erster Näherung als Temperatur unabhängig. Vernachlässigen wir die gegenseitige Beeinflussung der Molekeln innerhalb der Schicht, so ergibt sich für die mittleren Dichten vor zwei verschiedenen Netzebenen nach dem Bolzmann schen e-Satz:

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{\frac{A_1 - A_2}{RT}}.$$

Die Gleichgewichtseinstellung in der Schicht kann nach dem Vorangehenden[1]) nicht nur durch Vermittlung des festen oder gasförmigen Zustandes, sondern auch durch direkten Ausgleich (Fliessen) innerhalb der Schicht und daher sehr schnell erfolgen; diese Erkenntnis ist wichtig und bildet die Grundlage für das weitere.

Die Gleichgewichtseinstellung zwischen Schicht und Kristall erfolgt dagegen nicht durch direkten ungeordneten Molekülübergang, sondern nur durch Aufbau oder Abbau von Netzebenen. Dies ist allerdings durch die Experimente bisher nur für den Aufbau bewiesen, kann aber wohl unbedenklich auf den in jeder Hinsicht reziproken Vorgang des Abbaues übertragen werden.

Die Geschwindigkeit, mit der im Gleichgewicht die wechselnden Vorgänge erfolgen, variiert von Fläche zu Fläche, doch ist insgesamt das Wachstum jeder Fläche 0.

Wir betrachten nun die Bildung und Auswachsung einer Netzebene als einen Vorgang in der Adsorptionsschicht, auf welche die darunter liegende Netzebene keinen direkten Einfluss ausübt. Die Unterlage bestimmt nur 1. die relative Moleküldichte und ermöglicht 2. eine Zusammenlagerung der Molekeln. Denn findet in der Schicht, die wir uns mit Langmuir im wesentlichen monomolekular vorstellen, ein Zusammenstoss statt, so kann die Energie von den Molekülen des Gitters aufgenommen werden, daher der Stoss unelastisch sein[2]).

Nach dieser Voraussetzung ergibt sich, dass die Geschwindigkeit von Neubildung und Wachstum der Netzebenen hauptsächlich von der

---

[1]) Zeitschr. f. Physik 7, 13 (1921).

[2]) Damit der Stoss der Moleküle unelastisch ist, d. h. die Moleküle zusammenbleiben, ist erforderlich, dass ein Mechanismus existiert, der die freiwerdende Energie abführt. Beim Stoss von Molekülen auf ihr festes Kondensat wird die Energie äusserst

Moleküldichte abhängig ist. Zur Angabe der speziellen Form der Abhängigkeit muss man sich zu besonderen Vorstellungen über den Mechanismus entschliessen. Nimmt man an, dass die Anlage einer Netzebene beginnt mit dem unelastischen Zusammenstoss zweier Moleküle und darauffolgender Anlagerung eines dritten usw., so ist die Geschwindigkeit zunächst proportional dem Quadrat der Dichte und schliesslich ihr selbst. Die Ermittlung dieser Abhängigkeit dürfte die diesbezüglich wichtigste Aufgabe sein. Wir setzen die Geschwindigkeit proportional c^n, wobei n mindestens Eins ist, so dass bis auf einen unbekannten sterischen Faktor a, der wahrscheinlich von der Grössenordnung 1 ist, das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten gegeben ist durch

$$\frac{v_1}{v_2} = a\left(\frac{c_1}{c_2}\right)^n = ae^{n\frac{A_1 - A_2}{RT}}.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass die Einstellung der Dichteverteilung in der Schicht schnell gegenüber dem Gitteraufbau erfolgt, und infolgedessen sich auch um den ganzen Kristall dann einstellt, wenn die absoluten Werte nicht dem Gleichgewichtszustand entsprechen, d. h. wenn der Dampf weit übersättigt ist. Im allgemeinen wird das jedoch nicht zutreffen, insbesondere dann nicht, wenn noch fremde Moleküle adsorbiert sind. Auch bei einem in reinem Dampf wachsenden Kristall ist es nicht immer der Fall, sonst dürfte kein Einfluss der Stoffzufuhr auf die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten eines Kristalls merklich sein [1]). Es wird nicht leicht sein, Beispiele experimentell zu realisieren, bei denen die Bedingung streng erfüllt ist; am ehesten wird es noch bei kleinen Kristallen möglich sein, die im übersättigten Dampf wachsen. Verläuft die Einstellung der Dichteverteilung nicht schnell gegen die Bildung von Netzebenen, so bedeutet dies einen teilweisen Ausgleich der Wachstumsgeschwindigkeiten. Tatsächlich sind bei grossen Kristallen die relativen Dimensionen nie so verschieden, wie sie sich im folgenden nach obiger Gleichung ergeben.

Diese durch rohe Annahmen erhaltene Beziehung erklärt

---

schnell auf eine grosse Molekülzahl des festen Körpers verteilt. Nach den Berechnungen von Langmuir [Phys. Rev. 8, 149 (1916)] ist unter Berücksichtigung der Wärmeleitung des Materials die Geschwindigkeit, mit der das geschieht, in allen Fällen so gross, dass praktisch elastische Ströme nie zu erwarten sind. Auf den vorliegenden Fall ist auch die spezielle Auffassung von Haber und Zisch [Zeitschr. f. Physik 9, 302 (1922)] anwendbar, wobei ein energiereicher, kurzdauernder Zwischenzustand angenommen wird.

[1]) Zeitschr. f. Physik 9, 193 (1922).

1. die Erfahrungstatsache, die auch aus der Curieschen Theorie folgte, dass die Flächen mit kleinen spezifischen Oberflächenenergien besonders häufig und ausgedehnt auftreten, der Grund ist hier aber der, dass sie am langsamsten wachsen, und zwar weil das Adsorptionspotential dieser Flächen am kleinsten ist. Entsprechend ergibt sich die Bravaissche Regel, weil dies für die dichtesten Netzebenen gilt.

2. Um das Verhältnis der relativen Wachstumsgeschwindigkeiten der Grössenordnung nach abschätzen zu können, machen wir die Annahme, dass A_1 die Adsorptionswärme für eine Netzebene mittlerer Dichte gleich der halben Verdampfungswärme λ ist[1]. Für das Verhältnis von $\frac{A_1}{A_2}$ setzen wir das Verhältnis der spezifischen Oberflächenenergien, welches von Born und Stern für einen Kristall vom Typus *NaCl* für die 011 bzw. 001 Fläche berechnet worden ist, nämlich:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 2{\cdot}7.$$

Dieses Verhältnis wird man für Schätzungszwecke auch auf andere Kristalle als ungefähr zutreffend annehmen dürfen.

Dann wird:

$$\frac{v_1}{v_2} \sim a \cdot e^{n \frac{\frac{\lambda}{2}\left(1 - \frac{1}{2\cdot 7}\right)}{RT}} \sim a \cdot e^{n \frac{\lambda}{3RT}}.$$

Da der Schmelzpunkt von Kristallen nie erheblich über dem Siedepunkt liegt (in Bruchteilen der absoluten Temperatur ausgedrückt), so ist der kleinste Wert, den $\frac{v_1}{v_2}$ etwa annehmen kann, unter Benutzung der Troutonschen Regel:

$$\frac{v_1}{v_2} \sim e^3.$$

Mit sinkender Temperatur wächst das Verhältnis schnell: ein eigenartiges Ergebnis, welches der experimentellen Prüfung zugänglich ist.

Im allgemeinen wird also $\frac{v_1}{v_2} > e^3$ sein, immer vorausgesetzt, dass das Wachsen weit entfernt vom Gleichgewicht[2] erfolgt und keine aus-

[1] Die Temperaturabhängigkeit auch von λ bleibt für diese Überschlagsbetrachtungen unberücksichtigt.

[2] Die bisherigen Messungen des Kristallwachstums sind mit Ausnahme des folgenden Beispiels nahe am Gleichgewicht ausgeführt worden und daher zur Ermittlung der Geschwindigkeitsgesetze für den einseitig verlaufenden Vorgang und zur Prüfung obiger Formel ungeeignet.

gleichenden Nebenumstände vorhanden sind. Für *Hg*-Kristalle, welche bei etwa — 50° aus ihrem übersättigten Dampf entstehen, ergibt sich beispielsweise für $n = 1$ und $a = 1$

$$\frac{v_1}{v_2} \sim e^{\frac{15000}{3 \cdot 2 \cdot 223}} = 7 \cdot 10^4.$$

Tatsächlich entstehen unter solchen Umständen erfahrungsgemäss dünne Kristallblättchen[1]) oder Nadeln, deren Dimensionen in diesem Verhältnis etwa stehen so lange sie klein sind. Die Bildung solcher Kriställchen mit extrem verschiedenen Ausdehnungen konnte bisher auch nicht andeutungsweise erklärt werden.

Was den Gitterabbau anbelangt, so ist für die Häufigkeit, mit der der Übergang aus dem Gitter in die Schicht erfolgt, ein Faktor

$$e^{-\frac{Q}{RT}}$$

in erster Linie massgebend, wo $Q = \lambda - A_1$ bzw. $\lambda - A_2$ ist. So ergibt sich für das Verhältnis der Abbaugeschwindigkeiten entsprechend das massgebende Glied zu:

$$\frac{v_1'}{v_2'} \sim e^{\frac{A_1 - A_2}{RT}}.$$

Das Wachsen des Kristalls aus der Schmelze lässt sich im gleichen Sinne behandeln, und zwar handelt es sich hier nicht um Verdichtungen in der Grenzschicht, sondern zum Teil um Verarmung der Grenze an Molekülen, d. h. ein Kristall wird von seiner Schmelze in ungleicher Weise benetzt, und zwar die Flächen kleinster Adsorptionspotentials am schlechtesten. Letzteres kann man leicht beobachten: hat man eine Unterlage mit *Hg*-Kristallen besetzt und lässt langsam bis zum Schmelzpunkt erwärmen, so sieht man das an einer Stelle schmelzende *Hg* schnell kapillar die einzelnen Kristalle umfliessen, mit Ausnahme der Basisflächen. Auf diesen erscheint ein deutlicher Randwinkel gegen die Schmelze, der unter den beobachteten Bedingungen (hohes Vakuum) nicht von Verunreinigung verursacht sein kann. Die Verschiedenheit der kapillaren Ausbreitung der Schmelze über einen daraus entstehenden Kristall ist auch die Ursache für das Wachsen eines Kristalls über die Grenzen seiner Schmelze hinaus, z. B. beim Kristallisieren eines etwas unterkühlten Tropfens. Das Relief der Eisblumen entsteht auf gleiche Weise. Auch die mechanischen Wirkungen wachsender Kristalle werden verständlich[2]).

---

[1]) Zeitschr. f. Physik **7**, 13 (1921).

[2]) O. Lehmann, Molekularphysik, S. 344.

Über diese Dinge sowie über das interessante elektrolytische Wachsen von Kristallen soll später eingehend berichtet werden, doch mag bz. des letzteren schon angedeutet sein, dass in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die elektrolytischen Kristalle genau die gleichen Wachstumserscheinungen zeigen, wie die aus dem betreffenden Dampf wachsenden Kristalle auch hier die verschiedene Absorbierbarkeit der Metallatome an den verschiedenen Flächen in gleicher Weise massgebend ist. Der Vorgang rückt dadurch in nahe Verwandtschaft zu den Überspannungserscheinungen bei der Abscheidung von Wasserstoff an Metallelektroden.

Hamburg, Physik.-chem. Institut der Universität.

Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. IV.

Die Reaktion Permanganat-Formiat in alkalischer Lösung.

Von

Josef Holluta.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der deutschen technischen Hochschule in Brünn.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 6. 22.)

In der dritten Mitteilung dieser Reihe[1]) wurde darauf hingewiesen, dass bei Gegenwart von Hydroxylionen in einigermassen nennenswerter Konzentration, der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion sich ganz wesentlich von dem in schwach saurer und neutraler Lösung beobachteten unterscheidet. Es entsteht schon bei Hydroxylionenkonzentrationen, wo es für sich allein nicht beständig ist, als Zwischenprodukt Manganat, das vorübergehend stabil in der Lösung auftritt. Es ergab sich dort wie die Versuche 1—4 der genannten Mitteilung zeigen, ein stufenweiser Reaktionsverlauf, der die Annahme begründen kann, dass in der ersten rascher verlaufenden Phase des Prozesses zunächst durch Permanganatreduktion Manganat entsteht, welch letzteres dann in einer langsam verlaufenden zweiten Phase der Gesamtreaktion unter Bildung und Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat bzw. Alkalimanganit die Formiationen oxydiert.

Bereits die von Skrabal und Preiss[2]) durchgeführten Versuche, die auf den Gegenstand dieser Arbeit Bezug haben, zeigen, dass am

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 32 (1922).

[2]) Skrabal und Preiss, Monatsh. f. Chemie **27**, 503 (1906).

Beginne der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Formiat eine raschere Reaktion verlaufen muss als nach dem Überschreiten des Manganatoxydationswertes. Dies tritt bereits bei den von Skrabal angegebenen Koeffizienten hervor, trotzdem diese nicht unter Berücksichtigung der Tatsache gerechnet wurden, dass das bei der Abstoppungsreaktion in saurer Lösung mittitrierte Mangansuperoxydhydrat, als Endprodukt der Permanganatreduktion in alkalischer Lösung nicht mit in Rechnung gesetzt werden darf.

Tabelle 1.

Versuch 34		Versuch 35	
$10^4 \cdot K_1$ nach Skrabal	K_1 neu gerechnet	$10^4 \cdot K_1$ nach Skrabal	K_1 neu gerechnet
3224	0·58	2912	0·52
1090	0·22	1044	0·20
437	0·09	64	0·02
252	0·06	8	0·01
91	0·04		
20	0·02		

In Tabelle 1 ist diese Neuberechnung durchgeführt. Besonders im Versuche 35, wo die Lösung schon stärker alkalisch ist, ist der Sprung ziemlich ausgeprägt. Beide Versuche, die aus anderen Gründen angestellt wurden, sind zur Deutlichmachung dieser Erscheinung jedoch nur schlecht geeignet, da zu wenig K_1-Werte und diese nur in ziemlich grossen Zeitintervallen berechnet wurden. Die neuberechneten K_1-Werte zeigen, wie es die Theorie verlangt, in der zweiten Hälfte des Prozesses einen bedeutend geringeren Gang. Zudem ist, wie weiter unten noch näher ausgeführt werden wird, auch diese neue Berechnungsweise hier nicht am Platze, da die stöchiometrischen Beziehungen der beiden Reaktionsteilnehmer in der ersten Phase der Gesamtreaktion andere sind wie in der zweiten Phase derselben. Die bei diesen Versuchen angewandte Hydroxylionenkonzentration war im Versuche 34 etwa 0·03, im Versuche 35 etwa 0·3 Mole pro Liter.

Der Verlauf der zweiten Phase wurde bereits an anderer Stelle[1]) untersucht und eingehend beschrieben. Die Manganatreduktion durch Formiat verläuft den stöchiometrischen Beziehungen beider Reaktionsteilnehmer entsprechend zweiter Ordnung bei genügender Verdünnung messbar langsam nach der Gleichung:

$$MnO_4'' + HCO_2' = MnO_2 + CO_3'' + OH' \qquad (1)$$

[1]) III. Mitteilung loc. cit.

Die stöchiometrischen Verhältnisse in der ersten Phase der Permanganatreduktion in alkalischer Lösung, werden nach den bisher erhaltenen Resultaten durch die Gleichung:

$$2\,MnO_4' + HCO_2' + 3\,OH' = 2\,MnO_4'' + CO_3'' + 2\,H_2O \qquad (2)$$

bestimmt werden.

Versuche.

Um messbar langsame Geschwindigkeiten in dieser Phase zu erzielen, muss mit sehr geringen Anfangskonzentrationen an Permanganat und Formiat gearbeitet werden, denn bei höheren Alkalitäten verläuft dieser Vorgang sonst viel zu rasch, bei Gegenwart doppelt normaler Lauge und höheren Formiationenkonzentrationen nahezu momentan.

Die Versuche, die zur Feststellung der Reaktionsordnung und des Reaktionsverlaufes während dieses Teilvorganges angestellt wurden, sind in gleicher Weise angesetzt wie in den früheren Arbeiten[1]. Die Alkalität wurde nach Möglichkeit gering gewählt, um nicht durch zu hohe Hydroxylionenkonzentrationen und die gestörten normalen Dissoziationsverhältnisse in solchen Lösungen den einfachen Reaktionsverlauf unnötig zu komplizieren. Die Grenze bis zu der man jedoch hier gehen kann, ist durch das mit sinkender Alkalität ansteigende Oxydationspotential des Manganats beschränkt, welches die Ursache der Zersetzung des letzteren in Permanganat und Mangansuperoxydhydrat ist. Sackur und Taegener[2] geben an, dass diese Spaltung in gesättigter Lösung selbst bei einer Hydroxylionenkonzentration von 2 Molen im Liter noch immer eintritt.

Als Abstoppungsreaktion wurde auch hier die Jodausscheidung aus sauren, bei hohen Alkalitäten des Reaktionsgemisches, gekühlten Kaliumjodidlösungen durch die höheren Manganoxydationsstufen gewählt. Der Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten wurden die stöchiometrischen Beziehungen zwischen Permanganat und Formiat, wie sie Gleichung 2 wiedergibt, zugrunde gelegt. Da die Konzentration der höheren Manganoxydationsstufen in saurer Lösung bestimmt wurde, so musste, von der dadurch erhaltenen Konzentration stets $^4/_5$ des Anfangsoxydationswertes als Oxydationswert des in der ersten Phase theoretisch das Reaktionsendprodukt bildenden Manganats abgezogen werden.

---

[1] Beschreibung der Versuchsanordnung siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, S. 37 ff. (1922).

[2] Sackur und Taegener, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 723 (1912).

In Tabelle 2 und 3 sind ausserdem noch unter K'_2 die Geschwindigkeitskoeffizienten unter Zugrundelegung der Gleichung:

$$2\,MnO'_4 + 3\,HCO'_2 + OH' = 2\,MnO_2 + 3\,CO''_3 + 2\,H_2O \qquad (3)$$

in bekannter Weise zum Vergleiche gerechnet werden.

Wenn nun in der ersten Phase des Prozesses der Manganatbildung das Manganat selbst ebenfalls auf das Formiat oxydierend einwirken würde, so müssten sich infolge des gesteigerten, nicht in die Rechnung einbezogenen Umsatzes ansteigende Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten K_2 ergeben, während die K'_2-Werte in jedem Falle sinkende Tendenz zeigen müssen, da, wie die bereits in der vorigen Mitteilung angegebenen Versuche zeigen, das Permanganat unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wesentlich rascher als das Manganat mit Formiat reagiert. Die erstangeführte Erscheinung konnte ich in der ersten Mitteilung in schwach saurer Lösung wiederholt feststellen, wo die Mangansuperoxydionen sofort nach ihrer Entstehung durch Permanganatreduktion, noch bei Gegenwart von unverändertem Permanganat in der Lösung die Ameisensäure oxydierten[1]). Die dadurch bedingte Störung zeigte sich dort schon bei sehr geringen Umsätzen an Mangansuperoxyd, unter Bedingungen, unter welchen die Mangansuperoxydreduktion nur äusserst langsam ablief. Wohl verläuft auch in alkalischer Lösung, wie bereits erwähnt, die Permanganatreduktion ungleich rascher als die des Manganats, jedoch ist das Verhältnis dieser beiden Reaktionsgeschwindigkeiten ein, für die Beobachtung der eben beschriebenen Störungen wesentlich günstigeres als das in schwach saurer Lösung.

In den in Tabellen 2—5 verzeichneten Versuchen wurde sowohl die Anfangskonzentration des Permanganats, als auch die des Formiates geändert, beim Versuche 6 wurden nach Gleichung (2) reaktionsäquivalente Anfangskonzentrationen verwendet. Die Versuchstemperatur war in allen Fällen gleich 16·3°.

Wie diese Versuche zeigen, ergibt nur die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten unter Zugrundelegung der Gleichung (2) einwandfrei konstante Werte. Die Tatsache, dass die absoluten Werte dieser Geschwindigkeitskoeffizienten nahezu vollkommen unabhängig von der Anfangskonzentration der Reaktionsteilnehmer sind, ihre Konstanz im Versuche 6 und das Steigen der K_1-Werte proportional der Formiationenkonzentration beweisen, dass in der ersten Phase der Permanganatreduktion in alkalischer Lösung nicht die durch die Bruttogleichung (3) ausgedrückten, stöchiometrischen Beziehungen der Reaktions-

[1]) Loc. cit. Tabelle 1—4, 9 und 10.

Tabelle 2.

0·001 MnO_4'; 0·0015 HCO_2'; 0·1157 OH'.

ϑ	$a-x$	$10^4 \cdot K_1$	K_2'	K_2
0·0	9·42	—	—	—
1·0	7·69	88·2	65·3	(146)
2·0	6·85	78·0	55·9	(132)
3·25	5·44	73·5	50·5	128
4·0	4·88	71·7	47·9	125
5·0	4·25	67·6	44·8	125
7·0	3·15	67·9	40·1	126
10·0	2·13	64·6	34·8	124
15·0	1·14	61·1	27·7	123
20·0	0·62	59·1	22·7	121

K_2-Mittelwert: 125

Tabelle 3.

0·002 MnO_4'; 0·003 HCO_2'; 0·1157 OH'.

ϑ	$a-x$	$10^4 \cdot K_1$	K_2'	K_2
0·0	9·67	—	—	—
1·0	6·91	145·9	52·5	118
2·0	5·19	135·1	45·6	114
3·0	3·90	131·4	41·4	114
4·0	3·01	126·7	38·3	113
5·0	2·32	124·0	33·9	114
7·0	1·50	115·6	28·0	110
10·0	0·66	116·6	22·5	116
15·0	0·13	124·8	16·4	(131)

K_2-Mittelwert: 114

Tabelle 4.

0·001 MnO_4'; 0·003 HCO_2'; 0·1157 OH'.

ϑ	$a-x$	$10^4 \cdot K_1$	K_2
0·0	9·42	—	—
1·0	6·54	158·5	125
2·0	4·55	158·0	128
3·0	3·32	151·0	124
4·0	2·47	145·4	121
6·0	1·31	142·8	121
10·0	0·29	151·2	(132)

K_2-Mittelwert: 124

Tabelle 5.

0·002 MnO_4'; 0·0015 HCO_2'; 0·1157 OH'.

ϑ	$a-x$	$10^4 \cdot K_1$	K_2
0·0	9·67	—	—
1·0	7·88	88·9	(148)
2·0	7·10	67·1	(114)
3·0	6·15	65·5	116
4·0	5·42	62·9	116
6·0	4·30	58·7	116
10·0	2·90	52·3	115
15·0	1·95	46·4	112
20·0	1·30	43·6	116
30·0	0·76	36·8	106
40·0	0·30	33·7	121

K_2-Mittelwert: 115

Tabelle 6.

0·002 MnO_4'; 0·001 HCO_2'; 0·001 OH'.

ϑ	$a-x$	K_2
0·0	9·93	—
2·0	8·06	111
5·0	6·43	109
10·0	4·69	112
15·0	3·76	112
20·0	3·09	111
30·0	2·31	110
40·0	1·78	(115)
80·0	0·93	(121)

K_2-Mittelwert: 111

teilnehmer Geltung haben, sondern vielmehr bis zur Erreichung des Manganatoxydationswertes die Gleichung (2) den Vorgang beherrscht.

Das bis auf den Versuch 6 vollkommene Fehlen jeder ansteigenden Tendenz in den K_2-Werten, das selbst dann nicht auftritt, wenn schon der grösste Teil des Permanganates reduziert ist, bedeutet, dass in erster Annäherung während der Anwesenheit von Permanganationen in der Lösung die Manganationen nicht als Oxydationsmittel wirken können[1]. Ihre Wirkung äussert sich erst dann, wenn nur noch eine sehr geringe Menge Permanganat vorhanden ist.

Dieses eigenartige Verhalten des Manganats bringt es mit sich, dass der stufenweise Reaktionsverlauf in alkalischer Lösung ganz ausserordentlich deutlich ausgeprägt ist. Beide Phasen des Prozesses lassen sich durch untereinander verschiedene, exakt formulierbare Gleichungen beschreiben, so dass unbedingt, wie die zum Vergleich bei zwei Versuchen angegebenen Geschwindigkeitskoeffizienten K_2' es zeigen, keine konstanten Werte erhalten werden können, wenn man der Berechnung die Gleichung (3) zugrunde legt. Vielmehr zeigen dieselben in diesem Falle die von der Theorie geforderte sinkende Tendenz.

[1] Die Geschwindigkeitskonstante der Manganatreduktion durch Formiat beträgt unter diesen Versuchsbedingungen, wie die Versuche 8—11 der III. Mitteilung zeigen, etwa 3·0, wenn die dort gefundenen Störungen und die höhere Reaktionstemperatur berücksichtigt werden. Im Versuche in Tabelle 2 in dieser Arbeit liegen die äusseren Umstände für das Auftreten von Störungen durch einen, während der Permanganatreduktion stattfindenden Umsatz an Manganat, am ungünstigsten. Berechnet man jedoch aus der eben angeführten Geschwindigkeitskonstanten den möglichen Manganatumsatz in der ersten Hälfte der Permanganatreduktion im Versuch in Tabelle 2, so ergibt sich, bezogen auf den Permanganatumsatz in dieser Periode ein Mehrumsatz von etwa 15%. Würde daher eine Manganatreduktion in dieser Periode der Reaktion tatsächlich stattfinden, so müsste sie trotz des Geschwindigkeitsunterschiedes in einem Ansteigen der letzten fünf Geschwindigkeitskoeffizienten deutlich zum Ausdrucke kommen.

Dass die in der ersten Phase des Prozesses gemessene Reaktion nach der zweiten Ordnung verläuft und dass sich an derselben je ein Mol beider Reaktionsteilnehmer beteiligen, zeigt die Proportionalität der Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung, deren Berechnung im übrigen auch die Gleichung (2) zugrunde gelegt ist, mit der Formiationenkonzentration sowie auch die Unabhängigkeit der K_2-Werte von der Anfangskonzentration der Reaktionsteilnehmer.

Das gleiche Resultat ergaben vier verschiedene, zur Feststellung der Reaktionsordnung nach van 't Hoff unternommene Versuche. Ich erhielt für die Reaktionsordnung die Werte: 1·80, 1·70, 1·79 und 1·89, im Mittel daher **1·80**. Auch hier wurde naturgemäss nach Gleichung (2) gerechnet und die nach dieser Gleichung äquivalenten Anfangskonzentrationen gewählt. Wählt man der Gleichung (3) entsprechende Reaktionsäquivalente, so ergeben sich bedeutend niedrigere Werte für die Reaktionsordnung, ein Zeichen dafür, dass diese Gleichung den tatsächlich verlaufenden Vorgang nicht beschreibt. In gleichem Verhältnis wurden auch die Anfangskonzentrationen geändert und die Hydroxylionenkonzentration ständig konstant gehalten.

Zahlreiche Versuche, die ich ebenfalls mit reaktionsäquivalenten Hydroxylionenkonzentrationen durchführte, um auf diese Weise Einblick in ihre Rolle beim Reduktionsprozess zu erhalten, ergaben keine brauchbaren Resultate. Die Permanganatreduktion zeigt vielmehr unter diesen Versuchsbedingungen einen äusserst komplizierten Verlauf, dessen nähere Charakterisierung einer späteren Mitteilung vorbehalten bleibt.

Als Störung des normalen Verlaufes in stärker alkalischen Lösungen fällt noch das geringe Sinken der absoluten Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung mit ansteigender Permanganationenanfangskonzentration auf. Diese, in den Versuchen in Tabellen 2—5 deutlich ausgeprägte Erscheinung, findet sich wieder beim Versuche in Tabelle 6 und einem zweiten, dessen Konstantenmittelwert sich in Tabelle 7 angegeben findet. Die Tatsache, dass eine Änderung der Formiationenkonzentration allein keine Änderung des Konstantenmittelwertes bedingt, zeigt, dass die Ursache dieser Erscheinung nur in dem Verhalten des Permanganats zu suchen ist.

Tabelle 7.

	MnO'	HCO'	OH'	K
	in Molen pro Liter			
Versuch 6	0·002	0·001	0·1	111
Versuch 7	0·004	0·002	0·1	104

Im Mittel aus allen in Betracht kommenden Versuchen fallen bei einer Steigerung der Permanganationenkonzentration auf das doppelte die Mittelwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten um etwa 8% ihres Wertes.

Um den Einfluss der Hydroxylionen auf den Reaktionsverlauf festzulegen, wurden Versuche durchgeführt, bei welchen die Hydroxylionenkonzentration von Versuch zu Versuch gesteigert wurde. Da die bei diesen Versuchen erhaltenen Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten in allen Fällen innerhalb eines Versuches sehr gute Konstanz aufwiesen, verzichte ich hier, um Raum zu sparen, auf die ausführliche Wiedergabe der Versuchsresultate. Die Reaktion wurde stets bis über 90% des Umsatzes verfolgt. Die Hydroxylionenkonzentrationen, die bei den einzelnen Versuchen in Molen pro 1 Liter vorhanden waren, sind mit den erhaltenen Mittelwerten der Geschwindigkeitskoeffizienten in Tabelle 8 zusammengestellt. Die in allen Versuchen gleich grossen Anfangskonzentrationen an Permanganat und Formiat waren in Molen pro 1 Liter: 0·000985 MnO_4' und 0·001597 HCO_2'. Die Reaktionstemperatur war 20·2°.

Tabelle 8.

Versuch Nr.	$NaOH$ Konzentr. in	OH' Molen/1 Liter	Dissoz.-Grad α	K_2	K'_2
8	0·05015	0·04383	0·874	121	(112)
9	0·12524	0·10458	0·835	143	123
10	0·25076	0·20336	0·811	165	122
11	0·50152	0·39671	0·791	198	114
12	1·00304	0·73830	0·736	277	121

Diese Zusammenstellung zeigt ein Ansteigen der Geschwindigkeitskoeffizienten mit steigender Hydroxylionenkonzentration, jedoch ist aus demselben die Art der Beteiligung der letzteren nicht direkt ersichtlich. Dass jedoch trotzdem ein einfacher Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Hydroxylionenkonzentration besteht, zeigt Fig. 1.

Der durch Fig. 1[1]) zum Ausdruck kommende Zusammenhang ist linear und verschieden, je nachdem man die tatsächliche Hydroxylionenkonzentration[2]) oder die Gesamtalkalität einsetzt. Versuch 8 fällt heraus,

[1]) Die voll ausgezogene Gerade entspricht der Gleichung 4, die gestrichelte Gerade der Gleichung 5. Die gestrichelte Gerade ist, der Deutlichkeit halber um 20 Teilstriche nach rechts verschoben.

[2]) Die entsprechenden, zur Berechnung der Ionenkonzentration erforderlichen Daten habe ich dem Buche: Kohlrausch-Holborn, Leitfähigkeit der Elektrolyte, II. Aufl., S. 168 (1916) entnommen.

da hier noch andere Umstände die Geschwindigkeit infolge der geringen Alkalität zu beeinflussen scheinen. Die Gleichungen der beiden Geraden, die den Einfluss der Hydroxylionenkonzentration auf den Geschwindigkeitskoeffizienten beschreiben, lauten:

$$K_2 = 153 \cdot C_{NaOH} + 124 \quad (4)$$

$$K_2 = 211 \cdot C_{OH'} + 120 \quad (5)$$

Sie gestatten die Berechnung des letzteren aus der vorhandenen Hydroxylionenkonzentration bei einer Reaktionstemperatur von 20·2°. Wie die Versuche weiter zeigen, ist der Geschwindigkeitszuwachs in der Zeiteinheit, die Reaktionsbeschleunigung, proportional der Hydroxyl-

(NaOH)OH'-Ionenkonz. in Molen pro Liter.

k_2-Werte in reaktionsäquivalenten Konzentrationseinheiten pro Minute.

Fig. 1.

ionenkonzentration und es hat den Anschein, als ob hier eine katalytische Wirkung der letzteren vorliegen würde. Der Geschwindigkeitskoeffizient der unbeschleunigten Reaktion ergibt sich aus Gleichung (4) und (5) nahezu gleich zu 120 bzw. 124. Dieser Geschwindigkeitskoeffizient muss demnach aus folgender Gleichung erhalten werden:

$$K'_2 = \frac{1}{(a-b) \cdot \vartheta} \cdot \log \operatorname{nat} \frac{b \cdot (a-x)}{a \cdot (b-x)} - 211 \cdot C_{OH'} \quad (6)$$

Dies ist, wie die in Rubrik K'_2 der Tabelle 8 angeführten Werte zeigen, auch tatsächlich der Fall. Gleichung (6) gilt jedoch nur, wenn grosse Überschüsse an Hydroxylionen vorhanden sind und daher ihr Einfluss während der ganzen Reaktion als konstant angesehen werden kann.

Besprechung der Versuchsresultate und Theorie der Permanganatreduktion in stark alkalischer Lösung.

Dieses durch die vorangehenden Ausführungen und die angegebenen Versuche beschriebene Verhalten des Permanganats weicht vollkommen von dem in saurer und neutraler Lösung beobachteten ab. Durch das Eingreifen der vorhandenen Hydroxylionen wird daher anscheinend eine vollständige Änderung des Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion bewirkt. Die theoretische Deutung dieser Erscheinungen hat sich vor allem auf die Begründung der niedrigen beobachteten Reaktionsordnung und auf die Erklärung des Verhaltens von Manganat bei Gegenwart von Permanganationen zu erstrecken.

Die Annahme einer intermediären Bildung einer unmessbar rasch weiter reagierenden Zwischenstufe des Mangans, die in schwach saurer und neutraler Lösung eine zwanglose Begründung der dort beobachteten Erscheinungen gestattete, ist hier zur Erklärung des Reaktionsverlaufes in der ersten Phase des Gesamtvorganges aus leicht begreiflichen Gründen, auf deren nähere Angabe hier wohl verzichtet werden kann, unzulässig. Die Annahme der intermediären Bildung eines Primäroxydes des Formiations, als welches nur Oxalationen in Betracht kämen, führt zu den Gleichungen:

$$2\,MnO_4' + 2\,HCO_2' + 2\,OH' = 2\,MnO_4'' + C_2O_4'' + 2\,H_2O \qquad (7)$$

$$C_2O_4'' + OH' = HCO_2' + CO_3''. \qquad (8)$$

Die messbar langsam verlaufende Reaktion 7 führt, wie ersichtlich, zur Primäroxydation des Formiates, während in der unmessbar rasch verlaufend angenommenen Reaktion 8 das gebildete Primäroxyd in die beiden äusseren Oxydationsstufen zerfällt. Abgesehen davon, dass diese Annahme die niedrige Reaktionsordnung nicht völlig einwandfrei zu deuten vermag, lässt sich ein solches Verhalten des Oxalatanions nicht ausreichend begründen. Trotz des Primäroxydcharakters der Oxalsäure im Sinne Skrabals, der durch manche ihrer Eigenschaften und Bildungsweisen eine Stütze findet, ist diese Annahme nicht berechtigt. Gerade der Umstand, dass Oxalationen als Endprodukt der Oxydation vieler organischer Verbindungen in alkalischer Lösung durch Permanganat auftreten, spricht am meisten gegen die Richtigkeit der Gleichung (8).

Aus dem gleichen Grunde ist auch die Annahme von Skrabal und Preiss[1]) nicht am Platze, welche eine induzierte Weiteroxydation

---

[1]) Skrabal und Preiss loc. cit., S. 639 ff.

des Oxalatanions zu Karbonat durch das Permanganat beinhaltet. Ein Auftreten des Manganiions, welches in saurer Lösung meist eine induzierte Oxydation durch Permanganat vermittelt, ist in unserem Falle in alkalischer Lösung wohl ausgeschlossen. Auf dem Gebiete der induzierten Oxalsäureoxydation, vermittelt durch den gleichzeitigen Verlauf der Reaktion Permanganat-Formiat liegen Versuche von Hoogewerff und van Dorp[1]) vor. Nach diesen ist der Betrag der möglichen Induktion unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen bei weitem nicht so gross, dass er ein völliges, unmessbar rasches Verschwinden der Oxalsäure erklären könnte, denn ganz ebenso wie die Versuche von Skrabal und Preiss[2]) waren auch meine Versuche zum Nachweis des Oxalatanions, auch unter Umständen wo es unbedingt hätte auftreten müssen, wenn eine Primäroxydation des Formiats möglich wäre, in alkalischer, wie in saurer Lösung vollkommen erfolglos.

Viel besser wird den durch die Versuche festgestellten Tatsachen die Annahme einer durch das Permanganat bewirkten Sauerstoffabspaltung gerecht, welche auch allein das beobachtete Verhalten des Manganats zu erklären vermag. In der gemessenen Reaktion müsste dann ein solches Sauerstoffatom das Formiatanion nach zweiter Ordnung oxydieren. Diesen Vorgang beschreiben die Gleichungen:

$$2\,MnO_4' + 2\,OH' \rightleftarrows 2\,MnO_4'' + O + H_2O \quad \text{Gleichgewicht} \quad (9)$$

$$O + HCO_2' + OH' = CO_3'' + H_2O \; \ldots\ldots \; \text{wird gemessen.} \quad (10)$$

Im vorgelagerten Gleichgewicht 9 spalten die Hydroxylionen unter dem Einfluss des, eine negative Ladung aufnehmenden Permanganations atomaren Sauerstoff ab, welch letzterer dann in der gemessenen Reaktion das Formiat oxydiert und werden gleichzeitig entladen. Ein solches Gleichgewicht liegt auch der Reaktion:

$$2\,MnO_4' + 2\,OH' = 2\,MnO_4'' + H_2O + {}^1/_2\,O_2 \quad (11)$$

zugrunde, bei welcher der abgespaltene Sauerstoff in molekularer Form entweicht. Diese bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln verlaufende Manganatbildung tritt jedoch freiwillig erst bei sehr hohen Hydroxylionenkonzentrationen und hoher Temperatur ein, vorausgesetzt die Abwesenheit jeder oxydierbaren Verunreinigung der Reaktionsteilnehmer.

Die den Gleichungen (9) und (10) zugrunde liegende Annahme, dass nicht das Oxydationsmittel selbst es ist, welches mit dem Reduktionsmittel in Wechselwirkung tritt, sondern vielmehr das letztere durch

[1]) Hoogewerff und van Dorp, Lieb. Ann. **204**, 94 (1880).

[2]) Skrabal und Preiss, loc. cit., S. 541.

Sauerstoff, der entweder vom Oxydationsmittel selbst oder durch Einwirkung desselben aus Wasser Hydroxylionen usw. abgespalten wird, oxydiert wird, wurde schon mehrfach zur Erklärung von Oxydationswirkungen bei verschiedenen Vorgängen herangezogen und bildet in verschiedener Form ausgedrückt und den besonderen Fällen angepasst, die Grundlage vieler der zahlreichen Theorien der Oxydationsprozesse. Auch beim Permanganat wurde eine Sauerstoffionenabspaltung, die ebenso gut in saurer wie in neutraler und alkalischer Lösung formuliert werden kann, zur Erklärung seiner Wirkung bereits zweimal herangezogen.

Küster[1]) begründet mit dem Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf eine Sauerstoffionenabspaltung des Permanganats die Abhängigkeit der Stärke seiner Oxydationswirkung auf die Halogenwasserstoffsäuren von Azidität der Lösung. Ehrenfeld[2]) findet ebenfalls in dieser Annahme den Grund für die verminderte Oxydationswirkung des Permanganats auf Oxalsäure in schwach saurer von fremden Anionen freier Lösung. Die zahlreichen anderen Fälle, die in dieser Hinsicht bekannt sind und die verschiedenen Änderungen, welche die Annahme einer Sauerstoffabspaltung in diesen Fällen erfährt, hier anzugeben, würde zu weit führen und fällt nicht in den Rahmen dieser Arbeit. Ihre Besprechung bleibt einem späteren Zeitpunkt vorbehalten. Ich möchte hier nur noch darauf verweisen, dass die Annahme einer direkten Sauerstoffionenabspaltung bis zum Erreichen des Reduktionsendproduktes, wie sie insbesonders in den beiden eben zitierten Fällen, die dem Gegenstande dieser Arbeit doch nahe stehen, gemacht wurde, wohl nicht vollkommen am Platze ist.

Es scheint mir viel wahrscheinlicher und durch das Auftreten der zahlreichen Zwischenstufen, die bei der Permanganatreduktion durchlaufen werden und die gerade in den beiden oben erwähnten Reaktionen, ebenso wie auch in unserem Falle eine ganz wesentliche Rolle spielen, viel näherliegend anzunehmen, dass diese Abspaltung stufenweise erfolgt. Die dadurch auftretenden Zwischenstufen sind unter den verschiedenen Versuchsbedingungen mehr oder weniger stabil und bringen es durch ihr von zahlreichen Nebenumständen abhängiges Verhalten mit sich, dass der Reduktionsmechanismus vieler Oxydationsmittel so ausserordentlich kompliziert erscheint.

Der in unserem Falle beobachtete Reduktionsmechanismus des Permanganats, scheint nicht für eine Sauerstoffabspaltung in Ionenform

---

[1]) Küster, Verh. d. Ges. Dtsch. Naturforscher und Ärzte **1897**, 9.

[2]) Ehrenfeld, Zeitschr. f. anorg. Chemie **33**, 119 (1902).

zu sprechen und ist eine solche Formulierung der Vorgänge nicht imstande, die beobachteten Erscheinungen zu erklären. Ob vor der Oxydation des Formiatanions eine Anlagerung von Sauerstoff an dasselbe stattfindet oder nicht, lässt sich experimentell nicht entscheiden und scheint mir auch für die Theorie der beobachteten Erscheinungen nicht von solcher Wichtigkeit wie dies von anderer Seite[1]) behauptet wurde.

Die im folgenden angestellten Betrachtungen und durchgeführten Ableitungen gehen, wie bereits erwähnt, von der Anschauung aus, dass die beiden Anionen MnO_4' und MnO_4'' nicht selbst oxydierend wirken, sondern dass erst der durch ihren Einfluss abgespaltene und mit ihnen im Gleichgewicht befindliche Sauerstoff es ist, der die Formiationen oxydiert. Sie haben vor allem den Zweck, das Verhalten des Manganats bei Gegenwart von Permanganat zu erklären und gleichzeitig für den besonderen Fall der Permanganatreduktion in alkalischer Lösung einen Beitrag zur Theorie der Oxydationsprozesse zu liefern.

Die Sauerstoffabspaltung des Permanganats nach Gleichung (9) erfolgt bis zur Einstellung eines bestimmten Druckes, der jene Sauerstoffkonzentration in der Lösung charakterisiert, die unter den gewählten Versuchsbedingungen mit den andern Ausgangs- und Endprodukten der Reaktion im Gleichgewichte steht. Ihre Abhängigkeit von den andern Reaktionsteilnehmern ergibt sich aus der Gleichung:

$$K_1 = \frac{\sqrt[4]{p_{O_2}} \cdot [MnO_4'']}{[MnO_4'] \cdot [OH']}, \qquad (12)$$

der die Gleichung (11) zugrunde liegt, und die aus bestimmten, aus den späteren Ausführungen ersichtlichen Gründen auf eine abgegebene Oxydationseinheits bezogen wurde.

Eine analoge Annahme, wie sie den Gleichungen (9) und (10) zugrunde liegt auf die Manganatreduktion durch Formiat angewendet, ergibt die Gleichungen:

$$MnO_4'' + H_2O = MnO_2 + 2\,OH' + O \text{ Gleichgewicht} \qquad (13)$$

$$O + HCO_2' + OH' = CO_3'' + H_2O \text{ . . . . wird gemessen.} \qquad (14)$$

Wie bekannt, verläuft unter gewissen Bedingungen Reaktion (13) auch freiwillig unter Sauerstoffentwicklung nach der Gleichung:

$$MnO_4'' + H_2O = MnO_2 + 2\,OH' + {}^1/_2\,O_2. \qquad (15)$$

[1]) G. Orloff, Die Kinetik chemischer Reaktionen, Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 280 (1912) und verschiedene spätere Abhandlungen desselben Verfassers, erschienen im Journ. d. russ. chem. Ges.

Auch der entgegengesetzt verlaufende Vorgang ist bekannt und bildet die Grundlage zahlreicher in der Industrie Verwendung findender Manganatherstellungsverfahren, während die anodische Oxydation des Braunsteins zu Manganat noch nicht gelungen ist. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (15) ergibt sich, reduziert auf eine übertragene Oxydationseinheit als:

$$K_2 = \frac{\sqrt[4]{p_{O_2}} \cdot [OH']}{\sqrt{[MnO'']}}. \qquad (16)$$

Der absolute Wert von K_1 wurde von Sackur und Taegener[1]) mit **2·8 · 10³** aus Potentialmessungen berechnet. In der gleichen Arbeit finden sich auch alle zur Berechnung von K_2 notwendigen Beobachtungen und Messungsresultate. Die von mir durchgeführte Berechnung dieser Grösse ergab den Wert **53·1**.

Die beiden eben genannten Verfasser berechnen auch den Dissoziationsdruck des Sauerstoffes, der mit einer normalalkalischen, an Permanganat und Manganat gleich konzentrierten Lösung im Gleichgewichte steht, zu $6 \cdot 10^{13}$ Atmosphären. Der Dissoziationsdruck des Sauerstoffes, der mit einer normalen, normalalkalischen Manganatlösung im Gleichgewichte steht, wird von Sackur und Taegener[2]) mit 10^6 Atmosphären angegeben, welcher Wert jedoch auf 10^7 Atmosphären richtigzustellen ist, da in der genannten Arbeit bei der Berechnung dieser Grösse ein Rechenfehler unterlaufen ist.

Der ganz bedeutende Unterschied zwischen den Sauerstoffdrücken des Permanganats, unter sonst gleichen Bedingungen, hat zur Folge, dass eine freiwillige Zersetzung des Manganats unter Sauerstoffentwicklung bei Gegenwart einigermassen nennenswerter Permanganationenkonzentrationen überhaupt nicht eintreten kann. Sieht man also die Fähigkeit, Sauerstoff abzuspalten, als unerlässliche Vorbedingung für die Wirksamkeit eines der beiden genannten Anionen als Oxydationsmittel an, so ergibt sich, dass das Manganat erst dann als Oxydationsmittel wirksam werden kann, wenn der Sauerstoffdruck, der mit dem in der Lösung gleichzeitig vorhandenen Permanganat im Gleichgewichte steht, nur jenen Wert besitzt, welcher sich unter Berücksichtigung der vorhandenen Manganat- und Hydroxylionenkonzentration, aus Gleichung (12) errechnen lässt.

Um dies anschaulicher zu machen und gleichzeitig in das Verhalten der beiden Oxydationsmittel bei den von mir bei Durchführung der

[1]) Sackur und Taegener, Zeitschr. f. Elehtrochemie **18**, 718 (1912).
[2]) Sackur und Taegener, loc. cit., S. 721.

Versuche eingehaltenen Bedingungen Einblick zu gewinnen, habe ich aus Gleichung (12) und (16) jene Sauerstoffdrücke berechnet, die sich dann einstellen müssten, wenn die Konzentrationen des in der Lösung vorhandenen Permanganats und Manganats gleich geworden sind und den Wert von 0·0005 Molen erreicht haben. Die errechneten Werte gelten für eine Hydroxylionenkonzentration von 0·1 Molen, und für eine Temperatur von etwa 18°. Unter diesen Bedingungen ergibt sich für den Sauerstoffdruck aus Gleichung (12) gerechnet der Wert $6 \cdot 10^9$, aus Gleichung (16) gerechnet der Wert $2 \cdot 10^4$. Also auch unter diesen Bedingungen, bei den von mir angewandten geringen Konzentrationen kann das Manganat noch nicht als Oxydationsmittel wirken, wenn das Permanganat, welches die Anfangskonzentration von 0·001 hatte, bereits zur Hälfte verbraucht ist.

Eine weitere Berechnung zeigt die Verhältnisse noch deutlicher. Rechnet man aus Gleichung (12) und (16) die vierten Wurzeln aus den Sauerstoffdrücken für den Fall des Gleichgewichtes, so ergibt sich aus Gleichung (12)

$$\sqrt[4]{p_{O_2}} = \frac{K_1 \cdot [MnO_4'] \cdot [OH']}{[MnO_4'']} \tag{17}$$

und aus Gleichung (16):

$$\sqrt[4]{p_{O_2}} = \frac{K_2 \cdot \sqrt{MnO_4''}}{[OH']} \,. \tag{18}$$

Die Gleichheit der beiden rechten Seiten der Gleichung (17) und (18) ist also die Bedingung dafür, dass, angewendet auf die bei meinen Versuchen herrschenden äusseren Umstände, also bei einer Hydroxylionenkonzentration von 0·1 und den angewandten Temperaturen, die von der, bei den Messungen Sackur und Taegeners herrschenden Temperatur von 18° bis 20° sich nur wenig unterscheiden, das Manganat neben Permanganat als Oxydationsmittel wirken kann.

Aus der Gleichung:

$$\frac{K_1 \cdot [MnO_4'] \cdot [OH']}{[MnO_4'']} = \frac{K_2 \cdot \sqrt{[MnO_4'']}}{[OH']} \tag{19}$$

und der Beziehung:

$$[MnO_4'] = 0{\cdot}001 - [MnO_4''] \tag{20}$$

ergibt sich durch Einsetzen der entsprechenden Werte:

$$\frac{28{\cdot}0}{53{\cdot}1} = \frac{[MnO_4''] \cdot \sqrt{[MnO_4'']}}{0{\cdot}001 - [MnO_4'']} \tag{21}$$

und schliesslich:

$$[MnO_4''] \cdot (0{\cdot}528 + \sqrt{[MnO_4'']}) = 5{\cdot}28 \cdot 10^{-4}. \tag{22}$$

Die Gleichung (22) gestattet nun die Berechnung jenes Konzentrationsverhältnisses von Permanganat und Manganat, bei welchem unter den sonstigen Versuchsbedingungen das Manganat neben Permanganat oxydierend wirken kann. Aus dieser Gleichung erhält man durch eine Näherungsmethode:

$$0{\cdot}00095 > [MnO_4''] < 0{\cdot}00094, \qquad (23)$$

das heisst: Erst wenn die Permanganatkonzentration auf den Betrag von 0·00005 Mole gesunken ist und das entstandene Manganat die Konzentration von 0·00095 erreicht hat, kann das letztere Sauerstoff unter einem solchen Druck abspalten, das es auch neben dem noch vorhandenen Permanganat als wirksames Oxydationsmittel in Betracht kommt.

Die vorstehenden Ableitungen gelten streng genommen nur für die freiwillige Zersetzung von Permanganat und Manganat in schwach alkalischer Lösung unter Entwicklung von Sauerstoff. Der bei dieser Reaktion ursprünglich ebenfalls in atomarem Zustand abgespaltene Sauerstoff vereinigt sich entweder direkt, oder durch Vermittlung der Hydroxylionen zu Molekülen. Diese etwas ungewöhnliche Annahme des Auftretens von atomarem Sauerstoff, die auch der auf S. 286 und S. 288 gegebenen Formulierung des Ablaufes der Formiatoxydation durch Permanganat in alkalischer Lösung zugrunde liegt, bildet, wie bereits erwähnt, die einzige Möglichkeit zur Erklärung der beobachteten niedrigen Reaktionsordnung in diesem Falle. Ich möchte hier nochmals betonen, dass die Annahme geladener Sauerstoffatome also von Sauerstoffionen hier nicht zum Ziele führt, da dies nur unter gleichzeitiger Entstehung positiver Ladungen geschehen kann, was neue komplizierende Umstände schafft, deren Deutung unmöglich ist. Ebensowenig steht die Annahme der primären Entstehung negativ geladener Sauerstoffmoleküle mit den beobachteten Tatsachen im Einklang.

Meine Annahme der Entstehung atomaren Sauerstoffes unterscheidet sich von den bisher bekannten Annahmen gleicher Art, die, um nur die wichtigsten herauszugreifen, auf van't Hoff[1]), Evan[2]), Jorissen[3]), Elster und Geitel[4]) und zahlreiche andere Forscher zurückgehen, abgesehen von einigen anderen Unterschieden in einem wesentlich. Während nach den meisten der eben genannten Arbeiten

---

[1]) van't Hoff, Über die langsame Oxydation. Verh. d. Ges. deutsch. Naturf. Frankfurt, 2. Teil, 1. Hälfte, 107 (1897); Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 411 (1895).

[2]) Evan, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 321 (1895) und a. a. O.

[3]) Jorissen, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 34, 54; **23**, 667 (1897) und a. a O.

[4]) Elster und Geitel, Ann. d. Physik (3) **37**, 324 (1889); **39**, 331 (1890).

der atomare Sauerstoff sekundär durch Molekülspaltung sich bilden soll, beinhaltet meine Annahme die primäre Bildung ungeladener Sauerstoffatome. Derselbe Unterschied besteht auch von den in neuerer Zeit durchgeführten Arbeiten über die Oxydation durch molekularen Sauerstoff in wässerigen Lösungen. Man könnte vielleicht auch in meiner Annahme einen Widerspruch mit den, durch die Vorgänge der Autooxydation bekannt gewordenen Tatsachen erblicken, wie ihn Wocker[1]) in den Annahmen der obengenannten Forscher findet.

Es finden sich jedoch bei den Autooxydationsprozessen selbst eine ganze Reihe von Erscheinungen, welche die Existenz- und Reaktionsfähigkeit atomaren Sauerstoffes wahrscheinlich machen. Ich führe hier nur an: Die Eigenschaft der hälftigen Sauerstoffübertragung zahlreicher Peroxyde, die Autooxydation des Sauerstoffes selbst zu Ozon, die Existenz des Moleküls O_3 und schliesslich die leichte Beweglichkeit und die lockere Bindung der Atome im Sauerstoffmolekül selbst. Eingehende Untersuchungen über diesen Gegenstand sollen in nächster Zeit durchgeführt werden. Hier würde eine ausführliche Erörterung aller dieser Umstände zu weit führen.

Die Bildung des atomaren Sauerstoffes und damit die Zersetzung des Permanganats zu Manganat, wie sie der Gleichung (6) zugrunde liegt, erfolgt trotz der Anwesenheit des Reduktionsmittels messbar langsam, wie das allmähliche Hervortreten der grünen Manganatfarbe im Laufe der Reaktion deutlich zeigt. Trotzdem nun auch die Oxydation des Formiations langsam abläuft, ist nicht anzunehmen, dass der atomare Sauerstoff selbst längere Zeit in Lösung existenzfähig ist. Es scheint vielmehr, dass sich durch Anlagerung desselben an die Hydroxylionen Produkte bilden, die diesen Sauerstoff dann auf das Reduktionsmittel übertragen und dessen Oxydation bewirken. Die Anlagerung des gebildeten atomaren Sauerstoffes an Wassermoleküle ist nicht in Betracht zu ziehen. Ihre Annahme würde zur intermediären Bildung von Wasserstoffsuperoxyd führen, das unter den Versuchsbedingungen unmessbar rasch mit Permanganat reagieren müsste. Diese Nebenreaktion würde Störungen im normalen Reaktionsverlauf bedingen, die sich jedoch in den Versuchen nirgends feststellen lassen.

Das durch Sauerstoffanlagerung an die Hydroxylionen entstehende Zwischenprodukt, dem aus reaktionskinetischen Gründen die Formel:

---

[1]) Wocker, Die Katalyse, I. Teil, Samml. Margosches, Bd. XI/XII, 73, Fussnote 2.

$H—O—O—$ zuzuschreiben wäre, müsste in der gemessenen Reaktion nach der Gleichung:

$$O_2H' + HCO_2' = CO_3'' + H_2O \tag{24}$$

mit den Formiationen reagieren. Es ist leicht einzusehen, dass seine Konzentration in der Lösung in jedem Augenblicke proportional sein muss der Konzentration des abgespaltenen Sauerstoffes und abhängig von allen jenen Grössen die letztere beeinflussen.

Durch die Methode, welche zur Bestimmung des Oxydationsmittels im Reaktionsgemisch angewandt wurde, lässt sich der Verlauf der Sauerstoffabspaltung nicht verfolgen. Die Jodausscheidung aus sauren Kaliumjodidlösungen gestattet vielmehr nur die Berechnung des bereits zur Formiatoxydation verbrauchten Sauerstoffes. Die Konzentration des Sauerstoffes bzw. des gebildeten Anlagerungsproduktes hängt ausser von der Permanganatkonzentration in jedem Zeitmoment der Reaktion auch von der Konzentration der Hydroxylionen und des Manganats ab. Da unter den in den Versuchen eingehaltenen Bedingungen der Hydroxylioneneinfluss im Laufe der Reaktion als konstant anzusehen ist, da ferner die jeweilige Manganatkonzentration, wie Beziehung (20) zeigt, ebenfalls eine Funktion der Permanganatkonzentration ist, so geht daraus hervor, dass die Konzentration des in der gemessenen Reaktion sich beteiligenden Anlagerungsproduktes, während eines Prozesses nur von der Anfangskonzentration des Permanganats abhängt. Es hat infolgedessen den Anschein, als ob in der gemessenen Reaktion ein Molekül Permanganat mit einem Molekül Formiat reagieren würde.

Aus dem Vorangehenden ergibt sich, dass wir die, durch die Berechnungen gewonnenen Erkenntnisse dann auf die Kinetik eines Permanganatreduktionsprozesses werden anwenden können, wenn der Einfluss des Reduktionsmittels in beiden Phasen des Vorganges, während der ersten Phase der Manganatbildung und während der zweiten Phase der Manganatzersetzung gleichgesetzt werden kann. Dies ist bei unserer Reaktion der Fall. Es ergibt sich also aus den Berechnungen, dass das während der Permanganatreduktion entstehende Manganat erst dann merkbar in Reaktion treten kann, bis etwa 94 % des anfänglich vorhanden gewesenen Permanganats bereits unter Bildung von Manganat zersetzt sind. Dies gilt für die Versuche in Tabelle 2 und 4, sowie für die in Tabelle 8 angegebenen Versuche 8 bis 13. Ganz ähnliche Resultate erhält man, wenn man die Berechnung für die anderen Versuche durchführt, auch für den bei höherer Temperatur durchgeführten Versuch in Tabelle 9. Störungen, die auf das Eingreifen des Manganats in der ersten Phase des Gesamtvorganges zurück-

zuführen sind, treten tatsächlich bei den Temperaturen, für welche der berechnete störungslose Umsatz von 94% gilt, in keinem einzigen Falle auf. Auch bei zahlreichen anderen, aus Raumersparungsrücksichten nicht angegebenen Versuchen konnte das Auftreten solcher Störungen, vor dem Erreichen des theoretisch berechneten Umsatzes nirgends festgestellt werden. Diese experimentell gewonnenen Resultate scheinen mir durchaus geeignet, die Berechtigung der gemachten Ableitungen und die der aus denselben gezogenen Schlussfolgerungen zu erweisen.

Nach den diesbezüglich mitgeteilten Versuchen scheinen die Hydroxylionen in unserem Falle katalytisch beschleunigend zu wirken. Demgegenüber steht jedoch fest, dass Hydroxylionen an der ersten Phase der Gesamtreaktion sich beteiligen. Es werden dort pro Mol reduzierten Permanganates 3 Mole Hydroxylionen verbraucht. Die Beteiligung der letzteren an der gemessenen Reaktion selbst, besteht nach dem bisher Gesagten entweder in einer Sauerstoffübertragung oder in der Neutralisation des primär durch Formiatoxydation gebildeten Anions HCO_3'. Im ersten Falle ist diese Wirkung von der Konzentration der Hydroxylionen unabhängig, wenn sie nur im Überschuss vorhanden sind, da die Bildung des Anlagerungsproduktes unmessbar rasch erfolgen muss. Im zweiten Falle ist der Neutralisationsvorgang unter der gleichen Voraussetzung ebenfalls ohne Einfluss auf die Geschwindigkeit der gemessenen Reaktion.

Die Ursache der konstatierten Reaktionsbeschleunigung scheint vielmehr in der Beeinflussung des vorgelagerten Gleichgewichtes durch die Hydroxylionen zu liegen. Durch eine Änderung ihrer Konzentration wird der Gleichgewichtsdruck des abgespaltenen Sauerstoffes und die Lage des Gleichgewichts verschoben und damit auch die oxydierende Wirkung des Permanganats, die in allen diesen Gegenstand betreffenden Versuchen nur proportional seiner vorhandenen Konzentration gesetzt wurde, erhöht bzw. erniedrigt, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass die oxydierende Wirkung der Permanganatanionen zum Gleichgewichtsdruck des abgespaltenen Sauerstoffs in Beziehung steht. Die Berechtigung dieser Voraussetzung kann in unserem Falle, nach dem bisher Gesagten wohl als erwiesen gelten. Zudem haben wir Ursache anzunehmen, dass das Gleichgewicht, an welchem die Hydroxylionen beteiligt sind, sich, trotzdem es eigentlich der Fall sein sollte, nicht unmessbar rasch einstellt. Wäre dies der Fall, so könnten stärker alkalische Permanganatlösungen überhaupt nicht existieren. Dies macht es unmöglich, diesen Einfluss der Hydroxylionen auf die

Oxydationswirkung des Permanganats bei der Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten zu berücksichtigen, so lange man nicht die Beziehungen, welche hier sicher vorhanden sind, genau kennt. So lange kann auch die eigentliche Ursache der katalytischen Reaktionsbeschleunigung nicht voll geklärt werden. Zu vermuten ist jedoch, dass dies durch die spektrochemische Verfolgung der Reaktion und durch Leitfähigkeitsmessungen gelingen wird.

Das Sinken der Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung mit steigender Permanganatkonzentration scheint vor allem auf die dadurch geänderten Dissoziationsverhältnisse des Permanganats zurückzuführen sein. Messungen auf diesem Gebiete, die im übrigen bei den einzelnen Autoren noch ziemliche Differenzen zeigen, wurden von Bedford[1]), Bredig[2]), Noyes und Falk[3]) u. a. durchgeführt. Sie ergeben, dass in Lösungen von der Konzentration 0·001 das Kaliumpermanganat als vollkommen dissoziiert anzusehen ist. Die Gesamtunterschiede in den Dissoziationsgraden, welche bei den verschiedenen, im Laufe der Reaktion angewandten Konzentrationen zu berücksichtigen sind, betragen etwa 4 bis 6 %, ein Betrag, der das beobachtete Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit ohne weiteres erklärlich macht, und dies insbesonders, wenn man berücksichtigt, dass die im Verhältnis grosse Alkalität der Lösung diesen Unterschied noch vergrössernd beeinflusst. Es geht daraus ferner hervor, dass die Ionen des Permanganats es sind, welche in Reaktion treten.

Die von Ehrenfeld[4]) aufgestellte Behauptung, dass in schwach saurer Lösung das undissoziierte Molekül des Permanganats die Oxalsäure oxydiert, ist nicht genügend bewiesen. Das Sinken der Geschwindigkeitskoeffizienten mit sinkender Permanganat- und Oxalsäurekonzentration, auf das der eben genannte seine Behauptung stützt, ist lediglich auf die geänderten Dissoziationsverhältnisse der Oxalsäure und der Wasserstoffionen zurückzuführen. Dies kann durch das umfangreiche, von Skrabal[5]) beigebrachte Versuchsmaterial als erwiesen angenommen werden. Ehrenfelds Annahme genügt keinesfalls, um ein derartig starkes Sinken der Konstanten wie er es beobachtet hatte, zu erklären.

Die Vorteile, der in vorstehenden Abschnitten entwickelten Theorie

---

[1]) Bedford, Proc. Roy. Soc. London **83** A, 459 (1910).
[2]) Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 233 (1893).
[3]) Noyes und Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 454, 485 (1912).
[4]) Ehrenfeld, loc. cit. S. 126 ff.
[5]) Skrabal, Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 1 (1904).

sind klar. Sie ermöglicht die Aufklärung der niedrigen Reaktionsordnung und des Verhaltens des Manganats bei Gegenwart von Permanganat in einem Falle, wo uns die, heute wohl als herrschend anzusehende Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse vollkommen im Stiche lässt.

Was die näheren zahlenmässigen Beziehungen anbetrifft, die in unserem Falle zwischen Oxydationspotential und Sauerstoffdruck einerseits und Reaktionsgeschwindigkeit andererseits zu bestehen scheinen, so kann über diese heute noch keine nähere Angabe gemacht werden. Inwieweit die zur Aufklärnng unseres Reaktionsverlaufes gemachten Annahmen sich verallgemeinern lassen, sollen spätere Untersuchungen erweisen.

Die Berechnung des Temperaturkoeffizienten, der in der ersten Phase des Prozesses ablaufenden Teilreaktion ergab den Wert von 2·06. Dieser Berechnung waren die Konstantenmittelwerte und Versuchstemperaturen des Versuches 7 und die des folgenden Versuches zugrunde gelegt. Der Wert ist seiner Grössenordnung nach durchaus normal.

Tabelle 9.

MnO_4', HCO_2', OH' wie in Versuch 7.

ϑ	$a-x$	x	K_2
2	5·37	4·51	211
5	3·15	6·73	214
10	1·85	8·03	217
15	1·35	8·53	211
20	1·01	8·87	219
25	0·75	9·13	(243)
35	0·47	9·41	(286)
60	0·14	9·74	(580)
		Mittelwert:	214

Zusammenfassung.

1. Es wurde nachgewiesen, dass die Permanganatreduktion durch Formiate in alkalischer Lösung in zwei voneinander scharf getrennten Phasen verläuft. In der ersten Phase wird durch Reduktion des Permanganates Manganat gebildet, welches in der zweiten Phase zu Alkalimanganit reduziert wird.

2. Die Kinetik der ersten Teilreaktion, die nach der Bruttogleichung:

$$2\,MnO_4' + HCO_2' + 3\,OH' = 2\,MnO_4'' + CO_3'' + 2\,H_2O$$

verläuft, wurde untersucht und festgestellt, dass Störungen durch eine gleichzeitig ablaufende Manganatreduktion erst knapp vor dem tatsächlichen Erreichen der Manganatoxydationsstufe eintreten.

3. Die in dieser Phase gemessene Reaktion verläuft zweiter Ordnung, so zwar, dass scheinbar ein Molekül Permanganat ein Molekül Formiat oxydiert.

4. Um das Verhalten des Manganats und die niedrige Reaktionsordnung aufzuklären, wurde angenommen, dass nicht das Permanganat selbst, sondern von diesem durch Einfluss der Hyroxylionen abgespaltener Sauerstoff in atomarem Zustand in der gemessenen Reaktion das Formiat oxydiert.

5. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, dass bei diesem Vorgang Hydroxylionen, durch Bildung eines Anlagerungsproduktes als Sauerstoffüberträger wirken.

6. Auf Grund von Versuchen von Sackur und Taegener, welche die Berechnung der in Betracht kommenden Grössen gestatteten, wurde diese in Absatz 4 genannte Annahme begründet und nachgewiesen, dass durch sie sich alle in den Versuchen beobachteten Erscheinungen erklären lassen.

7. Es wurde der Temperaturkoeffizient der Reaktion zu **2·06** ermittelt.

8. Aus den Potentialmessungen der beiden genannten Forscher wurde die Gleichgewichtskonstante der Reaktien:

$$2\,MnO_4'' + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,MnO_2 + 4\,OH' + O_2$$

zu 53·1 gültig für eine Temperatur von 18 bis 20° berechnet.

9. Es wurde eine Reaktionsbeschleunigung durch Hydroylionen festgestellt, deren Ursache wahrscheinlich in der Beeinflussuug des Gleichgewichtsdruckes, des vom Permanganat abgespaltenen Sauerstoffes und in einer durch Hydroxylionen beschleunigten Einstellung des Gleichgewichtes dieser Sauerstoffabspaltung zu suchen ist.

10. Es wurde im Laufe der Untersuchung darauf hingewiesen, dass die gefundenen Resultate auf Beziehungen zwischen Oxydationsvermögen und Oxydationspotential einerseits und Reaktionsgeschwindigkeit andererseits deuten. Weitere Untersuchungen in dieser Hinsicht sind im Gange.

Untersuchung über die Härte fester Stoffe und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution.

Von

A. Reis und L. Zimmermann.

(Mitteilung aus dem physik.-chem. Institut der Techn. Hochschule in Karlsruhe.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 6. 22.)

Inhalt.

Einleitung.

Die Härte der festen Stoffe galt bis vor kurzem als eine rein physikalische Eigenschaft, deren Kenntnis für den Chemiker fast belanglos schien. Beziehungen zur chemischen Konstitution waren kaum bekannt und man zweifelte, ob einfache Gesetzmässigkeiten überhaupt auffindbar sein würden, zumal zu Zeiten, wo man sich über die Wesensgleichheit oder Wesensverschiedenheit physikalischer und chemischer Naturerscheinungen noch reichlich im Unklaren befand.

Die neuere Entwicklung der Physik und Chemie hat indessen die beiden Arbeitsgebiete mehr und mehr auf eine einheitliche Grundlage gestellt, welche auf den Vorstellungen über den Aufbau der Materie fusst. Grundsätzlich ist jetzt die Auffassung berechtigt, dass chemische Affinität und mechanische Kohäsion Äusserungen der gleichen, den kleinsten Bausteinen der Materie eigentümlichen Kräfte sind. Auf diesem Boden kann der Zusammenhang von Härte und chemischer Konstitution mit mehr Aussicht auf Erfolg von neuem in Angriff genommen werden.

Die bisherigen Untersuchungen über Härte sowohl wie über andere Kohäsionseigenschaften erstrecken sich auf eine Reihe anorganischer Stoffe, die immer einseitig bestimmten Klassen chemischer Verbindungen entnommen wurden, und es ist durchaus fraglich, ob man die hierbei gewonnenen Gesetzmässigkeiten auf andere Stoffklassen verallgemeinern darf, oder ob neue Gesichtspunkte hereinspielen.

Einen Grund dafür, dass entsprechende experimentelle Untersuchungen bisher nicht durchgeführt worden sind, bildet wohl die Schwierigkeit der Beschaffung von Ausgangsmaterialien. Elastizitätsmessungen verlangen Kristalle passender Grösse und ebenso die Messung der Festigkeitseigenschaften. Den relativ geringsten Aufwand an Material dürfte wohl die Bestimmung der Härte erfordern, zumal bei Anwendung einer speziell unter diesem Gesichtspunkte ausgewählten Arbeitsmethode.

Dies sind die Gründe, aus welchen in vorliegender Arbeit Bestimmungen der Härte für eine grössere Anzahl von Stoffen aus verschiedenen Klassen durchgeführt wurden.

I. Überblick über die bisherigen Methoden der Härtebestimmung.

1. Die Methoden und ihre Ergebnisse.

Als Härte eines Materials bezeichnet man seine Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Verletzung durch einen Fremdkörper. Dieser Begriff der Härte entstammt den Erfahrungen des täglichen Lebens

und der mechanischen Technologie. Die Härte der Materialien ist hier massgebend einerseits für deren Verwendbarkeit und Wert, andererseits für die Schwierigkeit ihrer Bearbeitung.

Die Bedürfnisse der Praxis haben zur Ausarbeitung zahlreicher Härteprüfungsmethoden geführt. Die meisten derselben schliessen sich unmittelbar an Vorgänge bei der Bearbeitung der Materialien oder bei der Verletzung von Gebrauchsgegenständen an und suchen diesen Einwirkungen eine Ausführung zu geben, die eine zahlenmässige Charakterisierung der Härte gestattet. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Härteuntersuchung aus einer solchen empirischen Bestimmungsweise in eine exakte wissenschaftliche Messung zu verwandeln und an die Stelle der verschiedenen Prüfungsmethoden der Praxis eine rationelle Messmethode zu setzen; jedoch ohne Erfolg.

Eine Übersicht über die bisher vorgeschlagenen Methoden gibt die folgende Zusammenstellung.

a) Der eindringende Fremdkörper verschiebt sich auf der zu prüfenden Oberfläche („dynamische Methoden").
   1. Härtevergleich durch gegenseitiges Ritzen von Hand (Werner, Haüy, Mohs).
   2. Ritzen mit einer harten Spitze bestimmter Form unter messbarer Belastung.
      a) Ritzen auf Sicht (Frankenheim, Seebeck, Franz, Grailich, Pekárek, Exner, Kip).
      b) Ritzen auf bestimmte Ritzbreiten (Martens, Pöschl).
   3. Sonstige dynamische Methoden (E. Müller, Pfaff, Jaggar, Rosiwal, Jannetaz u. Goldberg, Holmquist).

b) Der eindringende Körper bewegt sich nur senkrecht gegen die zu prüfende Oberfläche („statische Methoden").
   1. Eindruckverfahren. Das Eindringen erfolgt unter ruhigem Druck (Hertz, Auerbach, Brinell, Ludwik).
   2. Einhiebverfahren. Ein Stempel bestimmter Form wird mit einer gewissen Wucht in das zu prüfende Material eingeschlagen (Keep, Muschenbroek, v. Kerpeli, Ballentine, C. A. Edwards).

c) Die Härte wird aus anderen Kohäsionseigenschaften abgeleitet.
   1. Aus dem elastischen Rückstoss (Shore).
   2. Aus der Scherfestigkeit (Kick).

a) Ritzmethoden.

1. Die ältesten Untersuchungen über Härte sind fast ausschliesslich auf dem Boden mineralogischer Forschung entstanden. Sie beschränken sich zunächst auf die Vergleichung der Mineralien mit einigen Probekörpern durch gegenseitiges Ritzen von Hand. Diese Methode wurde durch Mohs[1]) (1822) in der bekannten Weise endgültig ausgestaltet; den Übergang zur zahlenmässigen Untersuchung der Ritzhärte finden wir bei Frankenheim, der auch Unterschiede in dem zum Ritzen nötigen Druck nach dem Gefühl der Hand zu schätzen versucht.

2. Die Ausbildung der Ritzmethode zu einer zahlenmässigen Härtebestimmung verlangt die Verwendung einer sehr harten Spitze und einer messbar veränderlichen Belastung beim Ritzen. So sah Seebeck (1833) als Mass der Härte die Belastung an, bei welcher die Spitze einen dem Auge eben wahrnehmbaren Ritz hervorbringt. Franz[2]) (1850) hat im wesentlichen nach dem gleichen Prinzip gearbeitet. In einigen Fällen mass er die Kraft, welche die mit bestimmten Gewichten belastete Spitze eben über die Kristallfläche hinweg zu ziehen vermag. Die erforderliche Zugkraft nimmt mit wachsender Ritzhärte des Probekörpers ab, weil die Spitze bei gleicher Belastung weniger tief in die Oberfläche eindringt. Grailich und Pekárek[3]) (1854) arbeiteten ähnlich wie Franz. Sie bestimmten ausserdem die Anzahl Ritzoperationen, die sie bei geringer Belastung in der gleichen Furche vornehmen mussten, um gerade sichtbare Wirkung zu erzielen. Der von ihnen konstruierte Apparat, das „Sklerometer" wird noch heute benutzt. Eine eingehende Untersuchung durch Ritzen mit Stahlspitzen unter gemessener Belastung bis zur Wahrnehmbarkeit mit der Lupe hat Exner[4]) (1873) ausgeführt. Seine Beobachtungen erstrecken sich ausschliesslich auf die Abhängigkeit der Ritzhärte von der Ritzrichtung innerhalb einer Kristallfläche. Exner betont den subjektiven Charakter der Schwellenwertmethode, soweit es sich um ein Vergleichen der Härtezahlen von Kristall zu Kristall handelt; er verwendet nur hochpolierte Flächen und findet selbst auf gleichorientierten Flächen und für entsprechende Ritzrichtungen bei zwei Exemplaren eines Minerals keine Vergleichbarkeit der Zahlen-

[1]) Naumann und Zirkel, Elemente der Mineralogie, Leipzig 1907.

[2]) R. Franz, Über die Härte der Mineralien, Pogg. Ann. **80**, 37 (1850).

[3]) J. Grailich und F. Pekárek, Sitzungsber. d. Wien. Akad., Naturw.-math. Kl. 1854, S. 410.

[4]) Exner, Untersuchungen über die Härte an Kristallflächen, Wien 1873.

werte. H. Z. Kip[1]) (1911) hat bei seinen Ritzversuchen gleichzeitig die Belastung und den zum Verschieben der Spitze nötigen Zug gemessen. Er berechnet die Resultante aus Zug- und Druckkraft, und sieht den Zahlenwert der resultierenden Kraft, die eben sichtbare Ritze hervorruft, als Mass der Härte an.

Eine prinzipielle Neuerung hat die Ritzmethode durch Martens[2]) (1898) erfahren. Er ging davon ab, den Schwellenwert der beginnenden Wahrnehmbarkeit des Ritzes aufzusuchen, und ging darauf aus, die Beziehung zwischen der Belastung einer ritzenden Spitze von 90° Öffnungswinkel und der mikroskopisch gemessenen Breite der Ritzfurche zu bestimmen. Um die Ritzhärte durch eine einzige Zahl darzustellen, empfiehlt er die Angabe der Belastung, die eine Ritzfurche von 10 μ Breite hervorbringt. Martens behandelt nach seiner Methode hauptsächlich Metalle und Legierungen. V. Pöschl[3]) (1909) hat die Arbeitsweise von Martens auf Kristalle übertragen und hierbei dem Auftreten von Splitterungen in der Umgebung der Ritzfurche besondere Beachtung geschenkt. Auf Grund seiner Beobachtungen zieht Pöschl die Brauchbarkeit derjenigen Ergebnisse früherer Autoren in Zweifel, die durch Erzeugung von eben sichtbaren Ritzern gewonnen worden waren. Insbesondere die oft beobachtete Abhängigkeit der Ritzhärte von der Richtung wird nach Pöschls Ansicht durch Splitterung vorgetäuscht. Er betont, dass die Sichtbarkeit eines Ritzers mit blossem Auge oder unter der Lupe nicht nur von der Breite der eigentlichen Ritzfurche, sondern auch von der Breite und dem Aussehen der benachbarten Splitterungszone bedingt ist, und dass die Splitterung von der Ritzrichtung in ausserordentlichem Masse abhängt. Seine eigenen mikroskopischen Beobachtungen lehren zwar, dass auch die Breite der Ritzfurche selbst bei gleicher Belastung auf der gleichen Kristallfläche von der Richtung abhängt. Jedoch auch dies führt Pöschl auf die Splitterung zurück. Er nimmt nämlich an, dass für gleiche Belastungen der Spitze die Ritzarbeit allemal dieselbe sei, und dass sie sich aus zwei Anteilen zusammensetze: dem Anteil, der auf die Erzeugung der Ritzfurche entfällt und demjenigen, der für die Splitterung verbraucht wird. Das Verhältnis dieser beiden Arbeitsanteile wechselt nun mit der Ritzrichtung. Eine qualitative Stütze für diese Auffassung erblickt Pöschl in der wiederholt gemachten Be-

[1]) H. Z. Kip, Amer. Journ. of Science **24**, 23—32 (1907); **31**, 96—98 (1911).

[2]) A. Martens, Handbuch der Materialienkunde für den Maschinenbau, 1898, S. 235.

[3]) V. Pöschl, Die Härte der festen Körper. Dresden 1909.

obachtung, dass auf einer Kristalloberfläche beim Ritzen in verschiedenen Richtungen unter gleicher Belastung die Ritzfurche um so schmäler ist, je stärker die Splitterung ausfällt. Aus solchen Gründen hält Pöschl eine Richtungsabhängigkeit der Ritzhärte innerhalb einer Kristallfläche für unwahrscheinlich. Beim Vergleich der Härten von Kristall zu Kristall freilich sieht Pöschl die Ritzbreite allein als massgebend an, ohne die Splitterung weiter in Rechnung zu ziehen.

Nach den bisher erwähnten Methoden wurde hauptsächlich die Frage der Anisotropie der Härte behandelt. Die Ergebnisse der verschiedenen Beobachter weichen in den Einzelheiten stark voneinander ab; allen gemeinsam ist jedoch der Befund, dass die Ritzwirkung von der Ritzrichtung in hohem Masse abhängig ist. Gesetzmässige Beziehungen zwischen Härte und Spaltbarkeit hat Exner[1]) aufgefunden. Die Härte ist in derjenigen Richtung einer Kristallfläche am grössten, welche zu einer Spaltrichtung innerhalb dieser Fläche senkrecht steht; wenn die Spaltfläche auf der zu untersuchenden Fläche nicht senkrecht steht, so ist die Ritzhärte in der Richtung vom stumpfen Durchschnittswinkel gegen den spitzen grösser als in umgekehrter Richtung[2]).

Die Martenssche Methode hat vor den anderen den Vorzug, dass sie die Härte verschiedener Stoffe am zuverlässigsten zu vergleichen gestattet. Hier zeigt sich aber, dass die Voraussetzung, die Härte eines Stoffes müsse sich durch eine einzige Zahl angeben lassen, auch ganz abgesehen von der Anisotropie unzutreffend ist. Der Ansatz von E. Meyer[3]), dass die Ritzbreite der Quadratwurzel aus der Belastung proportional sein müsse, stimmt nämlich nicht mit der Erfahrung überein; vielmehr haben die Versuche von Meyer selbst ergeben, dass in der Mehrzahl der Fälle die Ritzbreite stärker zunimmt als die Quadratwurzel der Belastung. Die Ritzhärtekurven zweier Stoffe überschneiden sich bisweilen, so dass bei niedriger Belastung der eine, bei höherer der andere härter erscheint[4]). Die Vorschrift von Martens, kurzum die Belastung für die Ritzbreite von 10 μ als Härtemass zu nehmen, entsprang dem Bedürfnis der Praxis nach Einfachheit der Arbeitsmethoden; sie ist jedoch durchaus willkürlich und kann nur als handliche Annäherung dienen.

---

[1]) Exner, loc. cit.

[2]) Bemerkenswert ist, daß Exner auf den Würfelflächen von Steinsalzkristallen, welche eine plastische Deformation erfahren hatten, anomale Härtekurven fand.

[3]) E. Meyer, Untersuchungen über Härteprüfung und Härte. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1908, S. 645, 740, 835.

[4]) Kurvenbilder bei E. Meyer, loc. cit. S. 746.

3. Nach der Methode von E. Müller[1]) (1906) wird der zu prüfende Kristall unter bekannter Belastung mit seiner Oberfläche senkrecht gegen die Schneide eines rotierenden Stahlrädchens gepresst und die Gewichtsabnahme nach Erzeugung einer Anzahl paralleler Schrammen bestimmt. An Kalkspat und Steinsalz wurde die Richtungsabhängigkeit der Wirkung innerhalb der Flächen untersucht.

Von Fr. Pfaff[2]) (1883—1884) stammen zwei verschiedene Methoden. Nach der einen wird eine belastete Diamantschneide senkrecht zur Schneide hin- und herbewegt. Die Härte wird nach der Gewichtsabnahme beurteilt. Nach dieser „Hobelmethode" erhält man ausserordentlich grosse zahlenmässige Unterschiede nach verschiedenen Richtungen. Bei der „Bohrmethode" bestimmt man unter bekannter Belastung die Anzahl der Umdrehungen eines Diamantsplitters, durch welche ein Bohrloch bestimmter Tiefe erzeugt wird. Diese eine, experimentell gefundene Zahl kennzeichnet die mittlere Widerstandsfähigkeit der Kristallfläche.

Jaggar[3]) (1898) hat die Bohrmethode apparativ verfeinert. Mit seinem „Mikrosklerometer" kann auch in Dünnschliffen die Untersuchung der Bohrhärte von Gesteinsbestandteilen unter dem Mikroskope vorgenommen werden.

Endlich sind Schleifmethoden in Anwendung gekommen.

Rosival[4]) (1896) zerreibt zwischen einer Glas- oder Metallscheibe und der zu untersuchenden Fläche eine bestimmte Menge eines Schleifpulvers bis zur Unwirksamkeit und bestimmt die Abnahme von Gewicht und Volumen des Kristalles. Jannetaz und Goldberg[5]) drücken den Körper durch belastete Stempel gegen einen rotierenden Schleifstein und messen die Gewichtsabnahme in bestimmten Zeiten. P. H. Holmquist[6]) (1915) vergleicht die Härte zweier Kristallflächen, indem er ein Schleifpulver zwischen ihnen zerreibt und bei beiden Kristallen die Gewichtsabnahme untersucht.

Die vorstehend aufgezählten dynamischen Methoden sind auf eine beschränkte Anzahl von Stoffen, meist Mineralien, angewandt worden. Die erhaltene Reihenfolge der Härten stimmt im allgemeinen mit

---

[1]) E. Müller, Über Härtebestimmungen. Inaug.-Diss. Jena 1906.

[2]) Fr. Pfaff, Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. 1883, S. 55; 1884, S. 255.

[3]) Jaggar, Zeitschr. f. Krist. **29**, 264 (1898).

[4]) Rosival, Verh. d. k. k. geol. Reichsanstalt, Wien 1896, S. 475.

[5]) P. Jannetaz und M. Goldberg, Ass. fr. p. l'avance des sciences **24**. Sess. Bordeaux 1895.

[6]) P. H. Holmquist, Zeitschr. f. Krist. **55**, 98 (1915). (Ref.)

derjenigen überein, die man nach dem Verfahren von Mohs erhält. Der Gang der Zahlenwerte, die nach den verschiedenen Methoden erhalten werden, ist jedoch weitgehend verschieden. Es würde durchaus willkürlich erscheinen, einer dieser Methoden eine andere Bedeutung beizumessen als die eines empirischen Befundes.

b) Statische Methoden.

Mit der Aufgabe, durch Ausübung eines Druckes auf eine kleine Stelle des geprüften Körpers dessen Härte zu bestimmen, haben sich Theoretiker und Praktiker viel beschäftigt. H. Hertz[1]) (1882) hat eine Ausführungsform vorgeschlagen, bei der die Spannungsverteilung innerhalb der gedrückten Stelle rechnerisch zugänglich ist. Man presst eine Kugel gegen eine Ebene aus dem gleichen isotropen Material und misst die stärkste Belastung, die ohne unelastische Formänderung eben noch ertragen wird, sowie die Grösse der in diesem Augenblicke vorhandenen Berührungsflächen. Die höchste Druckspannung, die das Material aushält, ohne einen Sprung (bei spröden Körpern) oder Fliessen (bei plastischen Körpern) zu erleiden, nennt Hertz die „absolute Härte". Im Zentrum der Berührungsfläche herrscht die höchste Druckspannung; sie ist gleich $^3/_2$ des mittleren Druckes auf der ganzen Berührungsfläche. Die Theorie verlangt, dass die „absolute Härte" vom Kugelradius unabhängig, die Gesamtbelastung, die eben noch ertragen wird, dem Quadrat des Kugelradius proportional sei. F. Auerbach[2]) (1896) hat mit einer eigens für diesen Zweck hergestellten Apparatur nach der Hertzschen Methode Härtemessungen ausgeführt. Er fand jedoch, dass die „absolute Härte" nicht unabhängig vom Durchmesser der drückenden Kugel war; die höchste zulässige Gesamtbelastung war nicht der zweiten, sondern annähernd der ersten Potenz des Kugelradius proportional. Wie Auerbach bemerkt, berücksichtigt die Hertzsche Rechnung nicht die Zugspannungen in der Umgebung der Druckfläche. Diese sind jedoch, der Form der entstehenden Sprünge nach zu schliessen, die unmittelbare Ursache des Bruches. Nach einer genaueren Berechnung von M. T. Huber[3]) (1904) sollten jedoch bei gleichen spezifischen Belastungen auch die Zugspannungen einen konstanten, vom Kugelradius unabhängigen Wert besitzen. Die Ursache für die Abweichung ist mehrfach darin vermutet worden, dass die Oberflächenschicht gegenüber dem Körperinnern andere, und zwar

---

[1]) H. Hertz, Verh. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbefleisses 1882, S. 449.

[2]) F. Auerbach, Wied. Ann. **43**, 61 (1891); **45**, 262 (1892).

[3]) M. T. Huber, Ann. d. Physik **14**, 153 (1904).

erhöhte Festigkeitseigenschaften besitzt. Jedenfalls ist das Ziel einer „absoluten Härtemessung" auf dem von Hertz angebahnten Wege nicht erreicht worden.

Für die Härteuntersuchungen an Metallen, dem technisch wichtigsten Fall, ist die „Eindruckmethode" in Gestalt des bekannten Brinellschen Kugeldruckverfahrens zu grosser praktischer Bedeutung gelangt. Die Brinellsche „Kugeldruckhärte" ist vom Kugelradius und der Gesamtbelastung in einer Weise abhängig, die für jedes Metall empirisch bestimmt werden muss. In der Praxis verwendet man Kugelradius und Belastungen von konstanter, vereinbarter Grösse und erhält so Zahlen, die nicht frei von Willkür sind, aber zur annähernden Charakterisierung eines Metalls genügen. Eine genaue Kenntnis der Stoffeigenschaften setzt die empirische Ermittelung der Härtekurven (Belastung-Eindrucksdurchmesser) voraus. Auch bei den Härtekurven von Brinell zeigen sich Überschneidungen für verschiedene Stoffe, so dass die Reihenfolge der Härten je nach den Versuchsbedingungen variieren kann.

Ludwik[1]) (1907) benützt an Stelle der Kugel einen Kegel als Eindruckskörper, weil die Kegeldruckhärte von der Belastung weitgehend unabhängig ist. Allerdings treten gewisse Nebenerscheinungen auf, so dass die „Kegeldruckprobe" bei der praktischen Anwendung dem Kugeldruckverfahren nachsteht und den angestrebten Vorteil, die Härte durch eine einzige Zahl zu kennzeichnen, nur in beschränktem Masse gewährleistet.

Für die technisch wichtigen Methoden, die Kugeldruckprobe, die Kegeldruckprobe und die Ritzmethode hat E. Meyer[2]) an Metallen wertvolle Vergleichsversuche durchgeführt. Es zeigte sich, dass nur in grossen Zügen ein paralleler Verlauf der Härtezahlen verschiedener Stoffe besteht, während im einzelnen in manchen Fällen nicht einmal Gleichsinnigkeit der Härteänderung von Stoff zu Stoff für die Methoden vorhanden ist. Besonders grosse Abweichungen zeigen die verschiedenen Ergebnisse bei einigen Stahlsorten.

Bei den Einhiebmethoden[3]) bringt ein herunterfallender Fremdkörper von bestimmter Form und bestimmtem Gewicht auf der Oberfläche des zu prüfenden Körpers durch Schlagwirkung einen messbaren Eindruck hervor. Diese Methoden sind bisher nur in beschränktem Umfange zur Anwendung gelangt.

---

[1]) P. Ludwik, Zeitschr. d. österr. Ing.- u. Arch.-Ver. **59**, 191—205 (1907).

[2]) E. Meyer, loc. cit.

[3]) Ballentine, Chem.-Ztg. **32**, 17; C. A. Edwards, The Engineer **126**, 314 (1918).

c) Härte aus anderen Kohäsionseigenschaften.

Abweichend von den gebräuchlichen Anschauungen hat Kick[1]) (1890) die Härte als Scherfestigkeit zu definieren versucht, um so zu einem absoluten Masse zu gelangen.

Ausserhalb der übrigen Methoden steht auch diejenige von Shore, bei der man eine Stahlkugel aus bestimmter Höhe auf die untersuchte Fläche fallen lässt und die Zahl der Rückstösse zählt. Es ist klar, dass hier vorwiegend die elastischen Eigenschaften des Materials zur Beobachtung gelangen.

2. Ansichten über den Mechanismus der Vorgänge bei der Härteprüfung.

Von einer genaueren Kenntnis der bei der Härteprüfung sich abspielenden mechanischen Vorgänge kann keine Rede sein; die hierüber entwickelten Ansichten entbehren meist einer ausreichenden experimentellen Unterlage, und sind deshalb in weitgehendem Masse willkürlich. Von Interesse ist der Versuch mancher Autoren (Pfaff, Pöschl, Kip), die Überwindung der Attraktion der „kleinsten Bausteine" eines Stoffes von tiefergehenden Deformationen der Teilchen „in grossem Verbande" zu unterscheiden. Eine befriedigende Antwort auf diese Frage konnte jedoch nicht gegeben werden.

E. Müller nimmt an, dass die kleinsten herausgearbeiteten Partikelchen die Form von Spaltungsstücken besitzen und je nach ihrer Orientierung in der Oberfläche und nach ihrer gegenseitigen „Verzahnung" nach verschiedenen Richtungen dem angreifenden Werkzeug verschiedenen Widerstand bieten.

O. Mügge[2]) (1898) hat umfangreichere Untersuchungen über die Bedeutung der Translationsflächen bei mechanischen Deformationen von Kristallen ausgeführt. Es gelingt ihm, in einigen Fällen die beim Ritzen beobachteten Splitterungserscheinungen zwanglos aus der Gleitbarkeit des betreffenden Kristalles abzuleiten.

Nach der Methode von Auerbach soll bei Ausübung des Pressdruckes auf die Oberfläche des zu prüfenden Kristalles bis zum Überschreiten der Elastizitätsgrenze keine unelastische Deformation auftreten. Dieses Prinzip bedeutet eine grosse Vereinfachung gegenüber den Methoden, bei welchen tiefere Eingriffe in die Struktur des Probekörpers erfolgen.

---

[1]) Fr. Kick, Zeitschr. d. österr. Ing.- u. Arch.-Ver. **42**, 1 (1890).

[2]) O. Mügge, Neues Jahrbuch für Mineral. **1**, 71 (1898).

Kick[1]) fasst den Ritzvorgang als eine Abscherung der Teilchen auf, wie er z. B. bei der Spanbildung feinkörniger, wenig bildsamer Metalle beobachtet wird.

Über die mechanischen Vorgänge bei der bleibenden Deformation von Metallen hat vor allem Tammann[2]) bestimmte anschauliche Vorstellungen entwickelt. Er sieht die Fähigkeit eines kristallinen Stoffes, entlang bestimmten Ebenen zu gleiten, als massgebend für die Plastizität an. Seine Theorie verlangt unter anderem, dass zur Erzeugung einer bestimmten Deformation bei kurzer Beanspruchung eine grössere Kraft erforderlich sein muss als bei länger dauernder Wirkung. In der Tat sind neuerdings von C. A. Edwards[3]) diese Erwartungen bei Zinn, Cadmium und Zink bestätigt worden. Auch bei der Brinellprobe sind es nach Tammanns Ansicht vor allem Gleitungen, welchen der Eindruck seine Entstehung verdankt. Der Pressdruck ist zwar bedeutend grösser als der zur Erzeugung der ersten Gleitlinien ausreichende; aber Tammann weist darauf hin, dass ein grosser Teil des Druckes sich seitlich verteilt und das Material durch die erhebliche Deformation stark verfestigt wird.

3. Beziehungen zwischen Härte und anderen Kohäsionseigenschaften.

Zwischen Elastizitätsmodul und Härte fand Auerbach[4]) für die von ihm untersuchten Gläser gleichsinnige Änderung beider Grössen von Stoff zu Stoff. Für Mineralien (Kalkspat, Steinsalz, Flusspat, Quarz) konnte kein derartiger Zusammenhang konstatiert werden.

Kurnakow und Žemčužny[5]) finden bei plastischen Stoffen Proportionalität zwischen den Koeffizienten der inneren Reibung η, den Fliessdrucken und den Härtezahlen (nach Brinell oder Martens). Nach Maxwell ist $\eta = E \cdot T$, wo E den Elastizitätsmodul und T die Relaxationszeit bedeuten, welch letztere zugleich ein Mass der Sprödigkeit ist. Dementsprechend muss die Härte der Stoffe wachsen, wenn der Elastizitätsmodul E, oder die Sprödigkeit oder beide zugleich zunehmen. Untersuchungen an Mischkristallen und chemischen Verbindungen bestätigen diese Schlüsse.

---

1) Fr. Kick, loc. cit.

2) G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie. Leipzig und Hamburg 1914.

3) C. A. Edwards, The Engineer **126**, 314 (1918).

4) F. Auerbach, loc. cit.

5) N. S. Kurnakow und S. F. Žemčužny, Fliessdruck und Härte plastischer Körper. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 1914.

A. Kürth[1]) hat eine Beziehung zwischen Härte, Streckgrenze und innerer Energie zäher Metalle gefunden. Die Streckgrenze eines zähen Metallstabes ist zwar kein Mass der Brinellhärte, wohl aber ist der Quotient aus der Änderung der Streckgrenze infolge Kaltbearbeitung und der zugehörigen Änderung der Härte konstant. Ferner soll sich „die Härte zäher Körper im selben Masse ändern wie die innere Energie“. Unter der inneren Energie ist ein bestimmter Bruchteil der zur Kaltbearbeitung aufgewandten Arbeit zu verstehen, welcher in Kohäsionsenergie umgewandelt wird und die Zunahme der Festigkeit des Metalles bedingt.

Befinden sich zwei Stoffe im selben Zustande der Kaltbearbeitung, so ist nach Kürth für beide das Verhältnis der Zugfestigkeit und der Kugeldruckhärte dasselbe.

Bei Kaltbearbeitung (Hämmern, Ziehen, Walzen) der Metalle nehmen die Zugfestigkeit und die Härte zu, die Stossfestigkeit jedoch ab[2]).

4. Härte und Temperatur.

Über den Einfluss der Temperatur auf die Härte gibt es Untersuchungen von Kürth[3]) und von Ludwik[4]). Kürth fand für Silber und Kupfer lineare Abnahme der Härte mit steigender Temperatur.

Ludwik hat acht verschiedene Metalle nach der Kegeldruckprobe untersucht. In allen Fällen zeigt die Härte mit steigender Temperatur ziemlich stetige Abnahme. Kreuzungen der Härtekurven kommen vor, so dass die Härtefolge der Stoffe von der Vergleichstemperatur abhängt. Bei Schmelzbeginn besitzt die Härte noch beträchtliche Werte (2—10% des Wertes bei Zimmertemperatur).

Für nichtmetallische Stoffe ist die Temperaturabhängigkeit der Härte noch nicht untersucht worden.

5. Härte von Mischkristallen.

Die Untersuchung der Härte von Mischkristallen ist besonders bei Metallen, also für Legierungen sehr wichtig. C. Benedicks[5]) beobachtet die Zunahme der Härte eines Metalles bei Zusatz eines zweiten und kommt zu der Auffassung, die Härte sei eine Art osmo-

---

[1]) A. Kürth, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1908, S. 1560 u. 1608.
[2]) Reinglass, Chemische Technologie der Legierungen, **1**. Leipzig 1919.
[3]) A. Kürth, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1909, S. 85 u. 209.
[4]) P. Ludwik, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 232 (1916).
[5]) C. Benedicks, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 529 (1901).

tischer Druck und müsse also mit der Zahl der zugesetzten Atome steigen. Ludwik[1]) fand, dass zwar etwa bei $^3/_4$ der von ihm untersuchten binären Legierungen die Zahl der Atome der gelösten Komponente für die Härte massgebend zu sein scheint, in $^1/_4$ der Fälle jedoch starke Abweichungen auftraten. Die Regel von Benedicks kann daher keinesfalls als allgemein gültig angesehen werden.

Untersuchungen über Mischkristalle der verschiedenartigsten plastischen Stoffe sind von Kurnakow und Žemčužny[2]) ausgeführt worden. Nach diesen Autoren gelten etwa folgende Sätze:

1. Die Bildung fester Lösungen und isomorpher Gemische ist mit einer Zunahme der Härte und Fliessdrucke verbunden. Bei ununterbrochener Mischungsreihe besitzt die Härtekurve ein Maximum.

2. Die Härte eines Systems, das aus einer mechanischen Anlagerung der Komponenten besteht (also z. B. bei völliger Unmischbarkeit der Komponenten oder für den Bereich einer Mischungslücke), ist eine lineare Fuktion der Zusammensetzung.

3. Der Temperaturkoeffizient der Härte oder der inneren Reibung ist für feste Lösungen plastischer Stoffe grösser als für die Komponenten.

4. Bei Metallegierungen sind die Kurven der Härte und ihrer Temperaturkoeffizienten der Form nach den entsprechenden Kurven der elektrischen Leitfähigkeit und deren Temperaturkoeffizienten reziprok (oder „antibat").

Tammann[3]) sucht eine Erklärung für die Härtezunahme durch Zusätze bei Metallen zu geben, indem er annimmt, dass die Attraktionskräfte zweier verschiedenartiger Moleküle immer grösser sind als diejenigen gleichartiger Moleküle.

6. Beziehungen zwischen Härte, Kristallbau, chemischer Konstitution.

J. R. Rydberg[4]) weist die Härte der Elemente als periodische Funktion des Atomgewichtes nach und konstruiert eine der Atomvolumenkurve ähnelnde Kurve der Härte der Elemente. Die Härten sind teils nach Mohs angegeben, teils Ergebnissen älterer Versuche nach dem Einhiebverfahren entnommen, teils durch Schätzung erhalten.

---

[1]) P. Ludwik, Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 190, (1916).
[2]) N. S. Kurnakow und S. F. Žemčužny, loc. cit.
[3]) G. Tammann, loc. cit.
[4]) J. R. Rydberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 353 (1900).

Die Dichte der Stoffe wurde mehrfach mit der Härte in Zusammenhang gebracht.

Kenngott[1]) zeigt, dass bei Paaren von Mineralien, die im Kristallsystem, in der chemischen Zusammensetzung und Spaltbarkeit übereinstimmen, das härteste stets das grösste spezifische Gewicht besitzt.

A. Schrauf[2]) weist an wenigen Beispielen folgende Beziehungen nach: Die Härte allotroper Körper ist deren Dichte proportional. Regulär kristallisierende Substanzen von chemisch analoger Zusammensetzung haben eine Härte, die für die betreffende Reihe dem spezifischen Volumen umgekehrt proportional ist. Für Reihen isomorpher Substanzen ist die Härte dem spezifischen Volumen umgekehrt proportional.

J. L. C. Schroeder van der Kolk[3]) (1901) bezeichnet den Quotienten aus spezifischem Gewicht und Atomgewicht als „Kompaktheit". Bei chemischen Verbindungen wird ein mittleres Atomgewicht berechnet. Er setzt die Untersuchungen Kenngotts fort und dehnt sie auf nicht analoge Stoffe aus. Er trägt in einem Diagramm die Härte für 300 Mineralien als Funktion der „Kompaktheit" auf. Die Verbindungslinie der Punkte bildet eine Zick-Zack-Linie, die in grossen Zügen das Sinken der Härte mit Abnahme der Kompaktheit deutlich wiedergibt. Den zickzackförmigen Verlauf der Kurve führt der Autor auf die Spaltbarkeit zurück; diese vermindert die Härte und zwar ist eine Spaltbarkeit nach einer einzigen Spaltungsform von relativ grösserem Einfluss als Spaltbarkeit nach mehreren Formen, und unsymmetrische Spaltrichtungen wirken stärker erniedrigend als symmetrische. Sehr leicht spaltbare Mineralien nehmen isolierte Lagen im Diagramm ein, so z. B. Graphit, Talk, Sassolin, Molybdänit usw.

Pöschl[4]) glaubt, dass Härte und Dichte allein noch keinen einfachen Zusammenhang mit der chemischen Konstitution erkennen lassen können, sondern dass noch die Kristallform mit in Rechnung zu ziehen ist. Er illustriert an einigen Beispielen den Satz: Von zwei heteromorphen Modifikationen hat diejenige mit der grösseren Dichte und höheren Symmetrie nie die niedrigere Härte.

Kurnakow und Žemčužny haben Beziehungen zwischen Fliessdruck, Härte und Konstitution gefunden: Bei den Halogeniden des

[1]) Vgl. Schrauf, Pogg. Ann. **134**, 417 (1868).
[2]) Schrauf, loc. cit.
[3]) J. L. C. Schroeder van der Kolk, Zeitschr. f. Krist. **37**, 315 (Ref.).
[4]) V. Pöschl, loc. cit.

Kaliums nimmt die Härte mit steigendem Atomgewicht des Halogens ab. Steinsalz ist härter als Sylvin. Von organischen Substanzen besitzen Kampher, Kamphon, Pinenchlorhydrat, Borneol, Menthol ausgesprochene Plastizität und niedrigen Fliessdruck. Die Härte einer chemischen Verbindung ist gewöhnlich nicht das Mittel aus den Härten der Komponenten; vielmehr steigt sie häufig über diejenige der härtesten Komponente.

In seinem Lehrbuche der Mineralogie (1920) weist Niggli darauf hin, dass die Härte von Mineralien, die derselben chemischen Stoffgruppe angehören, oft innerhalb weniger Grade der Mohsschen Skala übereinstimmen.

II. Die eigenen experimentellen Untersuchungen über Härte.

1. Beschaffung der Ausgangsmaterialien.

a) Die Züchtung der Kristalle.

Der Besitz einer Anzahl grösserer Kristalle von anorganischen und organischen Stoffen war die Vorbedingung für die Durchführung der späteren Untersuchungen. Die Züchtung der Kristalle wurde nach folgenden bekannten Methoden vorgenommen:

1. Methode der langsamen Abkühlung. Ein Wasserbehälter von etwa 125 Litern wurde elektrisch auf 50° C. geheizt; zweimal täglich wurde durch Einschalten von Widerständen der Heizstrom des Bades vermindert und so im Laufe einer Woche eine regelmässige, thermometrisch kontrollierte Abkühlung auf Zimmertemperatur bewirkt. Die filtrierten Lösungen befanden sich in verschlossenen Gefässen, die im Wasserbad hingen; sie wurden mit mehreren Impfkristallen versehen, die am Boden der Gefässe lagen.

2. Kristallisation in Bewegung (L. Wulff)[1]. Die wasserdicht verschlossenen Kristallisiergefässe wurden an einer Welle befestigt, die sich in dem erwähnten grossen Wasserbade befand und gleichmässig mit 2—3 Touren in der Minute gedreht wurde. Nach dieser Methode wurden im Gegensatz zur vorigen besonders regelmässig und allseitig ausgebildete Kristalle erhalten. Die Abkühlung erfolgte wie bei der vorigen Methode.

3. Methode der langsamen Verdunstung bei konstanter Temperatur. Die gesättigten Lösungen wurden in Kristallisierschalen oder in mit Pergamentpapier verschlossenen Bechergläsern je nach der Flüchtigkeit des Lösungsmittels an Standorten verschiedener Temperatur

[1] L. Wulff, Zeitschr. f. Krist. XI, 129—132.

aufgestellt. Die Zusammensetzung geeigneter Lösungsmittel wurde aus Groth: „Chemische Kristallographie“ entnommen. Bei etwa 50% aller angestellter Versuche wurden brauchbare Ergebnisse erzielt.

Wenn auch die Grösse der erhaltenen Kristalle in hohem Masse von den äusseren Versuchsbedingungen abhängt, so ist doch die maximale Kristallgrösse, die bei einiger Variation der Bedingungen erreicht wird, unverkennbar von Stoff zu Stoff sehr verschieden und im Kristallbau begründet. Bei Stoffen mit Ionengittern[1]) ist fast allgemein die Neigung zur Ausbildung grösserer Kristalle vorhanden, bei Stoffen mit Molekülgittern aber nur zum Teil. Von den letzteren zeigen diejenigen Körper Neigung zur Bildung grosser Kristalle, deren Moleküle starke Restaffinitäten besitzen, also vor allem Stoffe mit hydroxylreichen Molekülen (Rohrzucker, Zitronensäure, Weinsäure usw.), während Verbindungen mit langen, wenig substituierten aliphatischen Ketten nur in winzigen Kriställchen erhältlich sind. Für die Kristallwachstumsgrenze besteht daher eine ähnliche konstitutive Abhängigkeit wie sie in vorliegender Arbeit für die Härte aufgefunden worden ist. (Vgl. den letzten Abschnitt der Arbeit.)

b) Die Herstellung „homogener“ Pastillen.

Um auch Substanzen, bei denen die Züchtung von ausreichend grossen Kristallen nicht gelang, in die Untersuchung einbeziehen zu können, wurden aus pulverisierten oder geschmolzenen Stoffen ohne Zusatz von Bindemitteln Pastillen hergestellt.

Die Untersuchung der Kohäsionseigenschaften an festen Materialien, die aus Aggregaten kleiner Kriställchen bestehen, ist bisher nicht nur in der Metallographie üblich gewesen; Beispiele auf dem Gebiet der Salze und der organischen Verbindungen ohne Salzcharakter finden wir bei Kurnakow und Žemžučny[2]) (Härte plastischer Stoffe).

Das Zusammenschweissen fester Pulver durch Druck hat vor kurzem T. v. Hagen[3]) zum Gegenstand einer Arbeit gemacht, die sich auf eine grössere Anzahl anorganischer Stoffe erstreckte. Einige derselben lieferten schon bei mässigen Drucken Presskörper, die mit dem Messer schneidbar waren und glatte Schnittflächen ergaben, deren Dichte derjenigen des einheitlichen Kristalles gleichkam und mit Steigerung des Pressdruckes nicht mehr wesentlich wuchs, ebensowenig wie sich das

---

[1]) A. Reis, Zur Kenntnis der Kristallgitter, Zeitschr. f. Physik 1920. I. 204 u. II. 57.

[2]) N. S. Kurnakow und S. F. Žemčužny, loc. cit.

[3]) T. v. Hagen, Über das Zusammenschweissen fester Pulver durch Druck. Diss. Berlin 1919.

Aussehen und die Ritzhärte dabei änderten; solche Presskörper wurden als „homogen“ bezeichnet. „Glatt“ wurden jene genannt, deren Oberfläche ein glattes Aussehen hatte, deren Inneres jedoch ein pulverförmiges Konglomerat bildete.

Die Herstellung der eigenen Presskörper geschah in der folgenden Weise: Die Substanzen wurden von Hand im Porzellanmörser möglichst fein zerrieben und die Pulver durch ein Stoffsieb gebeutelt, das 35×35 Maschen pro qcm hatte. Zum Zwecke der Zeitersparnis geschah das Beuteln auf mechanischem Wege. Das Beuteltuch wurde auf einem Holzrahmen ausgebreitet, über den ein starkes Tuch straff gespannt war. Durch Aufschlagen zweier Gummischläuche, die an einem rotierenden Rad befestigt waren, entstanden leichte Erschütterungen, so dass das Pulver z. T. durch das Sieb hindurch fiel. Zur Herstellung der Presskörper diente ein würfelförmiger Block aus Stahl von 4·5 cm Kantenlänge und einer Bohrung von 1·2 cm lichter Weite, die sich unten konisch verbreiterte. Ein zylindrisches Stück gehärteten Stahles passte enganliegend in die Bohrung und ein kleiner Stahlkonus diente als Widerlager.

Die Drucke wurden mit einer Ölpresse[1]) von Amsler und Laffon (Schaffhausen) ausgeübt und der Kolbendruck am Quecksilbermanometer abgelesen. Da der Querschnitt des Stempels 1 qcm betrug, gab der abgelesene Druck gleich die Belastung pro qcm an. Die höchste zulässige Belastung des Stahlblockes war 12000 kg pro qcm. Gewöhnlich wurden die Pressversuche mit einem Drucke von 5000 kg/qcm begonnen. War die Pastille dann nicht homogen, so wurde zu höheren Drucken übergegangen.

Durch Versuche an Chloralhydrat, Salol und Benzophenon wurde (in Übereinstimmung mit v. Hagen) festgestellt (vgl. Tabelle 5), dass die Härte mit dem Pressdruck ansteigt, bis die Pastille homogen ist, und dass sie dann praktisch konstant bleibt, wie bei 12 Stoffen besonders festgestellt wurde. Die Homogenität der Pastille wurde nach dem Zerbrechen derselben auf Grund des Aussehens der Bruchfläche beurteilt, bisweilen auch nach der Dichte. Diese wurde einfach durch Ausmessen und Wägen der eben geschliffenen Pastille bestimmt und musste diejenige der kristallinen Substanz erreicht haben. Als Kontrolle wurden immer mindestens zwei Pastillen unter demselben Druck hergestellt. In der Tabelle 7 ist die Beschaffenheit der Pastillen sowie

[1]) Die Benutzung der Presse im mechanischen Laboratorium der Technischen Hochschule wurde von dem Vorstande des Laboratoriums freundlichst gestattet.

der angewandte Pressdruck für diejenigen Stoffe angegeben, bei denen unter 12000 kg pro qcm Belastung noch Homogenität zu erzielen war. Stoffe, für welche dieser Druck nicht ausreichend war, um homogene Pastillen zu erhalten, sind die folgenden:

α-Naphthol	β-Naphthylamin	α-Naphthylamin *HCl*
β-Naphthol	Naphthionsäure	β-Naphthylamin *HCl*
Alphol	Glykokoll	*Na*-Citrat
Betol	Traubenzucker	Malonsäure
Acetanilid	Milchzucker	*m*-Nitroanilin
Benzanilid	Galaktose	Acenaphten
	d-Mannit	Fluoren.

Bei einigen der weichsten Stoffe, nämlich bei Paraffin, Ceresin, Pentatriakontan, Stearon, Behenon, Palmitinsäure, Stearinsäure, Wachs, Stearin wurden aus lose aufgeschichteten Stücken der Substanzen keine homogen aussehenden Pastillen erhalten, anscheinend deshalb, weil die Luft zwischen den Stücken dieser plastischen Stoffe beim Pressen nicht entweichen konnte, sondern eingeschlossen wurde. Beim Vergrössern des Pressdruckes trat keine Verbesserung ein, sondern die Substanz floss in die Fugen zwischen Widerlager und Matrize. Dem Misstand konnte dadurch abgeholfen werden, dass man einige Kubikzentimeter der geschmolzenen Substanz in den Hohlraum des Pressblockes eingoss, vor dem völligen Erstarren den Stempel einsetzte und kurz darauf presste. So wurden schöne, homogene Pastillen auch von diesen Stoffen erhalten.

c) Die Beschaffenheit und Bearbeitung der Oberflächen.

Die Kristalle passender Grösse wurden nach Entnahme aus dem Kristallisiergefäss sofort mit feinstem Seidenpapier („Josefpapier“) abgetrocknet, wodurch eine nachträgliche Abscheidung aus der anhaftenden und verdunstenden Mutterlauge vermieden wurde. So wurden die Oberflächen meistens in glattem und unmittelbar brauchbarem Zustande erhalten.

Auch die verwendeten Pastillen besassen meist direkt brauchbare Oberflächen, da die Berührungsflächen von Widerlager und Stempel, zwischen denen die Substanz gepresst wurde, geschliffen und poliert waren.

Genügte die Oberfläche den gestellten Anforderungen nicht, so konnte durch Schleifen und Polieren mit Sandpapier und Tüchern von geeigneter Feinheit je nach den individuellen Eigentümlichkeiten der

Oberfläche abgeholfen werden. Bisweilen misslang die Methode bei Pastillen, die nicht gut homogen waren, indem beim Polieren Kriställchen aus der Oberfläche herausgerissen wurden. Bei der Bestimmung der Härte durch Ritzen wurde in vier Fällen vom Polierverfahren Gebrauch gemacht: Bei einer Pastille von Naphthalin, deren Ritzhärte gleich derjenigen des Kristalles gefunden wurde, bei einer Pastille von Reten, deren Härte sich von derjenigen einer andern nicht polierten Fläche nur innerhalb der Fehlergrenzen unterschied, bei den Pastillen von *AgCl* und *AgJ*, deren Oberflächen beim Pressen mit dem Eisenstempel anliefen, und für deren Härte kein Vergleich mit nichtpolierten Oberflächen möglich war. Beim Bestimmen des Erosionswiderstandes musste mehr Wert auf eine völlig glatte Oberfläche gelegt werden. Polieren wurde häufiger nötig. Unterschiede der Erosionswiderstände zwischen polierten und nichtpolierten Flächen konnten bei Kristallen von Jodoform und bei Pastillen von Benzophenon nur innerhalb der Versuchsfehlergrenzen gefunden werden. Für andere Stoffe war es nicht möglich, Vergleiche zwischen polierten und nicht polierten Flächen zu ziehen. In der Tabelle 7 ist die Bearbeitungsart der Oberflächen für die in Betracht kommenden Stoffe erwähnt.

Bei Stoffen mit vorzüglicher Spaltbarkeit wurde bisweilen eine Spaltfläche zur Härtebestimmung benützt, so beim gelben Blutlaugensalz und beim Borneol. Unterschiede der Härte gegenüber gewachsenen Kristallflächen wurden nicht wahrgenommen.

2. Die Ritzmethode.

a) Die Apparatur und deren Handhabung.

Zur Durchführung von Ritzversuchen stand ein Ritzhärteprüfer nach Martens[1]) zur Verfügung, der von der Schichauwerft in Elbing freundlichst zur Verfügung gestellt worden war. Es erwies sich für den vorliegenden Zweck als praktisch, einige Änderungen an der von Martens geschaffenen Apparatur anzubringen. Um für Belastungen unterhalb 5 g eine bessere Empfindlichkeit zu haben, wurde die etwa 50 g schwere Laufrolle durch eine gleich grosse, ausgenommene, ebenfalls aus Messing bestehende von 9·72 g und das Gegengewicht durch ein mit Quecksilber gefülltes Glasgefäss von fast 100 g Gewicht ersetzt. Die Quecksilbermenge war so eintariert, dass die Belastung der Spitze wiederum = 0 war, wenn die Marke der Laufrolle auf dem Skalenende stand. Für das neue Laufgewicht bedeutete ein Skalenteil nicht mehr

[1]) A. Martens, Handbuch der Materialienkunde für den Maschinenbau 1898, S. 235.

1 g, sondern eine Belastung von etwa 0·2 g, deren genauer Wert aus den verwendeten Gewichten (Laufgewicht und Quecksilbergewicht) berechnet und ausserdem durch Wägeversuche experimentell ermittelt wurde. Eine gleichmässige Verschiebung des Schlittens wurde mit Hilfe einer zu diesem Zwecke angebrachten Schraube mit 1 mm Ganghöhe bewirkt.

Nach einigen wenig befriedigenden Versuchen mit Diamantspitzen[1]) wurde zu Ritzversuchen mit Spitzen aus gehärtetem Stahl übergegangen; sie bewährten sich durchaus bei den untersuchten Stoffen, deren Härten unterhalb derjenigen des Kalkspates lagen. Die Öffnungswinkel betrugen 90°. Die Spitzen wurden so lange bearbeitet, bis die Ritzproben auf nicht zu spröden Materialien wie Messing, Blei, frisch gegossenem Kolophonium, phenolsulphosaurem Natrium und Kupfervitriol unter dem Mikroskope ein deutlich V-förmiges Profil zeigten, dessen Glätte höchstens durch eine ganz geringe Riffelung gestört war. Die Feststellung des Profils wurde vielfach erleichtert durch Beobachtung der Schnittfiguren an den Kreuzungsstellen von Ritzern geringerer Belastung mit solchen grösserer Belastung, die nachträglich senkrecht zu den ersteren gezogen waren. Die Spitze wurde nach jedem Gebrauch durch Einölen gegen Rost geschützt und zeigte bei sorgfältiger Behandlung eine grosse Lebensdauer. Als Kontrolle für ihre Unversehrtheit wurden von Zeit zu Zeit die Ritzversuche auf phenolsulfosaurem Natrium wiederholt. Auch nach Monaten konnten keine merklichen Änderungen der Messergebnisse gefunden werden.

Die Beobachtung der Ritzergebnisse erfolgte unter einem Metallmikroskope mit Opakilluminator von Zeiss[2]). Die Messungen der Ritzbreiten wurden mit Hilfe des Mikrometerokulars bei stärkster Vergrösserung vorgenommen. Ein Teil der Okularskala entsprach dabei 2·6 μ, wie mit Hilfe eines in $^1/_{10}$ mm eingeteilten Glasmassstabes festgestellt wurde. Die Vergrösserung war in diesem Falle 850 fach.

Als Arbeitsmethode beim Ritzen wurde diejenige von Martens gewählt, indem Strichserien von je drei Strichen und bestimmter für jede neue Serie geänderten Belastung gezogen wurden, bis aus den gemessenen Strichbreiten das zur Erzeugung eines Ritzes von 10 μ Breite nötige Auflagegewicht durch Interpolation berechnet werden konnte. Dieses wurde als Masstab der Härte angesehen. Für die

---

[1]) Auf die Schwierigkeiten beim Arbeiten mit Diamantspitzen hat schon Franz hingewiesen (loc. cit., S. 46).

[2]) Das Instrument war für die ganze Dauer der Untersuchung von Herrn Prof. Schwarzmann (Karlsruhe) freundlichst zur Verfügung gestellt worden.

weicheren Stoffe wurden gewöhnlich die Belastungen $1/2$ g, 1 g, 2 g, 4 g, 6 g angewandt, für härtere 1 g, 2 g, 5 g, 10 g, 20 g. Martens setzt auseinander[1]), dass bei einem derartigen Verfahren etwaige Fehler im Profil der Spitze allemal gleich stark ins Gewicht fallen, was nicht der Fall ist, wenn man etwa den reziproken Wert der Strichbreite, die unter konstanter Belastung der Spitze erzeugt wird, als Mass der Härte annehmen wollte.

b) Die Beschaffenheit der Ritzfurchen.

Durch das Ritzen wird auf der Kristalloberfläche eine Ritzfurche und eine an sie beiderseitig anschliessende Splitterungszone erzeugt.

Der Abstand der beiden Ränder der Ritzfurche ist die zu messende Ritzbreite. Der Schärfe der Ränder sowie der Konstanz ihres gegenseitigen Abstandes für den ganzen Verlauf des Ritzes, musste daher besondere Beachtung geschenkt werden. Bei vorsichtigem Aufsetzen der Spitze und mässiger Ritzgeschwindigkeit hatte die Ritzfurche ein bandförmiges Aussehen und war überall gleichmässig breit. Bei ganz geringen Belastungen zeigte sich häufig ein Hüpfen der Spitze, wodurch die Ritze fortwährend unterbrochen wurden, das Aussehen punktierter Linien erhielten und der Messung unzugänglich blieben. Wenn bei grösseren Belastungen die Spitze nicht sorgfältig aufgesetzt wurde, so konnte sie in leise Schwingungen geraten, und die Ritzfurche zeigte dann einen periodischen Wechsel zwischen grösserer und geringerer Ritzbreite. Die Schärfe der Furchenränder war mit den alsbald zu erwähnenden Ausnahmen ziemlich gut. Sie war auf den Pastillen nicht ungünstiger als auf den Einzelkristallen. Unterschiede der Ritzbreite, die etwa durch verschiedene Lage der einzelnen Kriställchen in der Pastille verursacht sein konnten, wurden bei den hier behandelten, meist organischen Stoffen nicht beobachtet, sofern die Pastille nur richtig homogen war.

Das Aussehen des Furcheninneren zwischen den beiden Rändern war immer so, als ob das Material gewissermassen herausgepflügt, in mehr oder weniger grossen Stücken herausgerissen worden wäre. Das herausgearbeitete Material wurde als feines Pulver zu beiden Seiten des Ritzes, z. T. auch in der Furche selbst vorgefunden und konnte durch Abwischen mit einem weichen Pinsel beseitigt werden. Ein Randwulst, wie er bei geritzten Metallen auftritt, konnte bei den untersuchten Stoffen nicht festgestellt werden, weder durch Verstellen der

[1]) A. Martens, loc. cit.

Mikrometerschraube, noch durch Beobachtung des Furchenprofils an den Kreuzungsstellen von schmaleren mit nachher gezogenen breiteren Ritzfurchen.

Die Splitterungszone war bei den kleinsten anwendbaren Auflagedrucken äusserst schmal; sie verbreiterte sich mit steigender Belastung weit mehr als proportional.

Im einzelnen ändert die Splitterung je nach der Ritzrichtung oder dem Kristall ihr Aussehen sehr mannigfaltig; sie kann beiderseitig symmetrisch oder fast ausschliesslich einseitig sein. Die Beobachtungen über Splitterung reihen sich denjenigen von Mügge (loc. cit.) an und bestätigen die Zusammenhänge zwischen Splitterung, Spaltung und Gleitung.

Bei zurücktretender Spaltbarkeit erhält die Splitterung ein muschliges, schaliges, knäueliges, palmartiges, unregelmässiges Gepräge.

Bei manchen Kristallen war die Splitterung äusserst gering. So zeigten sich bei Kaliumpermanganat überhaupt erst bei grossen Belastungen von 20 g und mehr wenige Spaltrisse in Gestalt von dünnen, schwarzen Linien fast senkrecht zur Ritzrichtung. Ebenfalls sehr geringe Splitterung zeigten Kristalle von Kaliumperchlorat, Bleinitrat, Kupfervitriol und andere. Angaben über die Beschaffenheit der Splitterung sind in der Tabelle 7 gemacht.

c) Die Genauigkeit der Methode.

Es ist klar, dass die Beschaffenheit der Splitterung von grossem Einfluss auf die Schärfe und Definiertheit der Ränder des Ritzes und damit auf die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Breitenmessung war. Wo z. B. blättchenförmige Kristallpartikelchen zu beiden Seiten des Ritzes ausbrachen und also der Rand desselben um die Dicke dieser Blättchen unter das Niveau der Kristalloberfläche zu liegen kam, wurde ein etwas zu hoher Wert für die Härte gefunden. Wenn der Rand zackenförmig begrenzt war, musste sowohl die Breite zwischen den äusseren als auch den inneren Spitzen der Zacken gemessen oder schon unter dem Mikroskope zur Schätzung übergegangen werden. Besonders schwierig wurde die Beurteilung meistens auch dann, wenn die Splitterungsrisse der Furche parallel liefen. Eine geringe Änderung der Ritzrichtung konnte hier Abhilfe schaffen.

Um einen möglichst treffsicheren Mittelwert zu finden, wurden für jede Belastung gewöhnlich sechs voneinander unabhängige Beobachtungen ausgeführt und zwar so, dass von drei Ritzern jeder an zwei verschiedenen Stellen von Rand zu Rand zwischen parallel verlaufenden

Teilstrichen des Mikrometerokulars gemessen wurde. Natürlich durften nur solche Ritzer in Betracht gezogen werden, die während ihres ganzen Verlaufes eine gleichmässige Beschaffenheit zeigten und nicht infolge fehlerhaften Ritzens Störungen irgend welcher Art aufwiesen. Die beiden Messungen an jedem Ritzer wurden in Entfernungen von etwa der Hälfte seiner Länge vorgenommen.

Zur Kennzeichnung der Genauigkeit der Methode werden in den Tabellen 1 und 2 an zwei Stoffen je zwei Messungsreihen wiedergegeben. Bei phenolsulfosaurem Natrium ist die Schärfe und Reproduzierbarkeit der Ritzer besonders günstig, bei Behenon ganz besonders ungünstig.

Tabelle 1.

Phenolsulfosaures Natrium. Fläche *a* (100) parallel der Spaltrichtung.

Kristall Nr.	Belastung der Spitze in g	Anzahl Teilstriche des Okularmikrometers	Mittel	μ	Belastung für 10 μ Ritzbreite in g	Beschaffenheit der Splitterung
1	1	1, 2, 2, 2, 2, 2, $1^1/_2$, 2	1·8	4·7		Die Splitterung wird erst bei 10 g Belastung stärker. Sie ist beiderseits des Striches und sieht knäuelig aus.
	2	3, $3^1/_2$, 3, $3^1/_4$, 3, 3, 3, 3	3·1	8·1		
	5	5, 5, 5, 5, 5, 5	5·0	13·0	3·2	
	10	7, $6^3/_4$, $6^3/_4$, $7^1/_4$, 7, 7	7·0	18·2		
	20	12, 8, 11, 9, 10, 12, 12, 10, 9	10·3	26·8		
2	1	2, 2, 2, 2, 2, $2^1/_4$	2·0	5·2		
	2	$3^1/_2$, 3, 3, 3, 3, 3	3·1	8·1		
	5	5, 5, 5, 5, 5, 5	5·0	13·0	3·1	
	10	8, 7, 6, 6, 6, 7	6·7	16·1		
	20	9, 9, 9	9·0	23·4		

Tabelle 2.

Behenon; Pastille.

Pastille Nr.	Belastung in g	Teilstriche im Okularmikrometer	Mittel	μ	Belastung für 10 μ Breite in g
1	0·5	3, $3^1/_2$, 3, $3^1/_2$, $3^1/_2$, 4, 3	3·4	8·8	0·7
	1	5, $4^1/_2$, $4^1/_2$, 5, 5, 5, 5	4·9	12·7	
2	0·5	4, $3^3/_4$, $3^1/_2$, 4, 3, $3^3/_4$	3·7	9·6	0·6
	1	$4^1/_2$, $5^1/_2$, 5, 6, $4^1/_2$, 5	5·1	13·3	

Die Ritzbreiten bis zu Belastungen von 10 g schwanken um nicht mehr als einen Teilstrich des Mikrometerokulars, d. h. also um etwa 2—3 μ. Berechnet man nach der Methode der kleinsten Quadrate bei phenolsulfosaurem Natrium aus den gemessenen Ritzbreiten den mittleren Fehler für 10 g Belastung, so beträgt derselbe etwa $\pm 3\,\%$. Beim Behenon erhält man nach derselben Methode Fehler bis zu $\pm 10\,\%$.

Dass die zufälligen Abweichungen nicht allzu gross sein konnten, beweist auch der meist recht regelmässige Verlauf der Härtekurven.

Aus den angeführten Beispielen ist weiterhin zu entnehmen, dass die Abweichungen von Kristall zu Kristall für denselben chemischen Stoff innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Das Gleiche erhellte aus einer Reihe von Versuchen, die zur Feststellung der vektoriellen Abhängigkeit der Härte gemacht wurden.

d) Die Abhängigkeit der Ritzbreite von der Belastung.

Für eine Reihe von Stoffen, bei denen auch die grösseren Ritzbreiten wohldefiniert ausfallen, ist die Abhängigkeit der Ritzbreite von der Belastung genauer untersucht worden. In der Tabelle 3 sind nach

Tabelle 3.
Beziehung zwischen Ritzbreite und Belastung.

Stoff	Ritzhärte (Belastung in g für 10 μ)	Spezifischer Druck p_s bei		
		10 μ	15 μ	20 μ
Ammoniumbichromat c (001) (in verschiedenen Richtungen)	3·2	82	79	81
	2·3	59	53	57
	3·2	82	78	78
	2·4	61	62	64
	2·4	61	59	57
Phenolsulfosaures Natrium	3·2	82	84	87
	3·9	100	88	80
	3·8	100	71	68
	4·0	102	76	57
Triphenylbenzol	1·7	43	35	29
Zimtsäure	1·4	36	36	—
Azobenzol (Pastille)	1·6	41	37	—
Salol (Pastille)	1·4	36	29	23
Bleiacetat 3 aq.	2·1	54	50	—
Sulfanilsäure 2 aq.	3·3	84	74	65
Na-Salpeter	3·0	77	66	58
Borax	6·0	153	114	96

dem Vorgange von E. Meyer[1]) für mehrere Ritzbreiten die spezifischen Drucke p_s berechnet worden, die sich aus der Belastung P und aus der erzeugten Ritzbreite d nach der Formel

$$p_s = \frac{2P}{\frac{\pi}{4} d^2}$$

ergeben. Einem Gramm Belastung entspricht danach für 10 μ Ritzbreite ein spezifischer Druck von 25·5 kg/qmm, für 15 und 20 μ sind es 11·3 und 6·37 kg/qmm.

Fig. 1.

Mit steigender Ritzbreite tritt in den meisten Fällen eine mässige Abnahme des spezifischen Druckes ein, so wie es von E. Meyer für Metalle gefunden worden ist. Ein abweichendes Verhalten ist nur in zwei Fällen zu beobachten, nämlich bei Ammoniumbichromat und phenosulfosaurem Natrium.

Die Härtekurven für verschiedene Stoffe (vgl. Fig. 1, Belastung in g = Ordinate, Strichbreite in μ = Abszisse) überschneiden sich in manchen Fällen. Die Reihenfolge in der Härte hängt also auch von

1) E. Meyer, loc. cit.

der Ritzbreite ab, für welche die Vergleichung vorgenommen wird und es ist somit willkürlich gerade diejenige Belastung als Härte zu bezeichnen, welche eine Strichbreite von 10 μ erzeugt. Nur das praktische Bedürfnis, die Härte eines Stoffes durch eine einzige Zahl wenigstens angenähert zu charakterisieren, rechtfertigt dieses Vorgehen (vgl. S. 303).

e) Die Vektoreigenschaften der Ritzhärte.

Über die Abhängigkeit der Ritzhärte von der Ritzrichtung sind sehr widersprechende Angaben gemacht worden. Diese Frage bedurfte um so mehr einer genaueren Untersuchung als die früheren Versuche nicht voraussehen lassen, welche Grösse das Verhältnis zwischen der grössten und der kleinsten bei dem selben Stoff auftretenden Ritzhärte überhaupt erreichen kann. Es wurden daher an einigen anorganischen

Tabelle 4. Die Vektoreigenschaften der Ritzhärte.

Substanz Kristallform	Fläche	Ritzrichtungen	Maximale u. minimale Härten in g für 10 μ Strichbreite
Ammoniumbichromat monoklin	*c* (001)	// Kante *c/p*	3·2
	„	// Kante *c/p* entgegengesetzt	2·3
	p (111)	// Kante *c/p*	3·3
	„	diagonal	3·8
Gelbes Blutlaugensalz monoklin	*b* (010)	verschiedene Richtungen	keine merkl. Untersch.
	m (110)	// Kante *m/q*	3·5
	„	mehrere andere Richtungen	2·0
Phenolsulfosaures Natrium monoklin	*a* (100)	// Spaltrichtung	3·2
		⊥ Spaltrichtung	3·7
Rotes Blutlaugensalz monoklin	*m* (110)	⊥ Spaltrichtung gegen Kante *m/m* hin	2·9
		⊥ Spaltrichtung gegen Kante *m/b* hin	5·3
Kupfervitriol triklin	*a* (100)	// Prismenkante	7·8
		⊥ Prismenkante	8·4
Sulfanilsaures Natrium rhombisch	*o* (111)	⊥ Kante *o/c*	2·8
		// Kante *o/c*	4·0
Kadmiumsulfat 8/3 aq. monoklin	*o* (111)	// Kante *o/c*	6·5
		// Achse *b*	8·9
Triphenylbenzol rhombisch	—	// Prismenkante	1·9
		⊥ Prismenkante	1·4
Rohrzucker monoklin	*a* (100)	// Kante *a/c*	7·7
		45° dazu	7·3

und organischen Stoffen, bei denen man von vornherein grosse Härteunterschiede erwarten konnte, und welche in genügend guter Ausbildung zur Verfügung standen, eingehendere Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 kurz zusammengestellt[1].

Bei diesen Untersuchungen wurden auf verschiedenen Flächen und nach verschiedenen Richtungen Härteunterschiede gefunden, deren grösste Werte in einer Reihe von Fällen etwa 1 : 1·5 betragen und selbst bis 1 : 2 ansteigen. Bei organischen Verbindungen ohne Salzcharakter stand meist bloss eine Fläche in genügender Ausbildung zur Verfügung; die Ergebnisse über Anisotropie sind hier noch zu dürftig, um sichere Aussagen zu gestatten.

Beim Vergleich der Härten verschiedener Kristalle müssen also die Unterschiede nach verschiedenen Richtungen mit in Betracht gezogen werden. Jedoch lässt sich die ungefähre Lage eines Stoffes in der Härtereihe schon auf Grund von Ritzversuchen in einer einzigen Richtung ausreichend beurteilen, da die Unterschiede nach verschiedenen Richtungen mässige Werte nicht überschreiten.

f) Vergleich der Härte von Pastillen mit der Härte des Kristalles aus dem gleichen Stoff.

Zunächst wurde untersucht, ob die Pastillen oberhalb des zur Erzielung der Homogenität notwendigen Druckes eine wohldefinierte Beschaffenheit zeigen. Die Ritzhärte von Pastillen, die bei verschiedenen Drucken gepresst sind, zeigt Tabelle 5. Die Konstanz der Ritzhärte ist befriedigend. Das Gleiche ist für einige anorganische Salze schon von T. v. Hagen (loc. cit.) festgestellt worden.

Tabelle 5.

Substanz	Pressdruck	Ritzhärte
Salol	3000	1·4
	5000	1·4
	7000	1·7
Chloralhydrat	5000	0·9
	9000	0·9
Benzophenon	5000	1·5
	7000	1·4

Weiter wurden vergleichende Versuche über Ritzhärte von Kristallen und Pastillen des gleichen Stoffes ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 6 zusammengestellt sind.

[1]) Eine ausführlichere Darlegung dieser Versuche wird a. O. erfolgen (Zeitschr. f. Krist.).

e-
s-
h-
[1]).
nd
en
nd
lz-
ur
ig,

lso
ge-
fes
gen
hen

zur
rte
hen
rte
hon

llen
Ta-

rist.).

Ritzhärte	Element	Halogenide	Nitrate	Sulfate	Karbonate	Borverb.	Chromate Manganate	Cyanide	K. W. St.	Halogenverbindungen	Alohole, Phenole	Aldehyde, Ketone
< 0·5	—	—	—	—	—	—	—	—	Paraffin Ceresin Pentatriakont. $C_{17}H_{35}\cdot CH=$ [$OH\cdot C_{16}H_{33}$	—	$(C_{17}H_{35})_2$ $\cdot CHOH$ Borneol	Stearon Behenon Kampfer
0·5	—	NH_4J	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0·6	—	—	—	—	—	—	—	—	Reten	—	—	—
0·7	—	—	—	—	—	—	—	—	Phenanthren	Chloranil	—	Chloranil
0·8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0·9	—	—	—	—	—	—	—	—	Diphenyl Anthracen Naphthalin Fluoren	C_2Cl_6 Chloralhydrat p-Nitrochlor- [benzol	—	Chloralhydr.
1·0	—	NH_4Br	—	—	—	Bors.	—	—	—	p-Dibrombenz.	—	—
1·1	—	—	—	—	—	—	—	—	Stilben	—	—	—
1·2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1·3·5-Tribromb.	Salicylsäure	—
1·3	—	KJ	—	—	—	—	—	—	Triphenyl- [benzol	—	—	—
1·4	—	—	—	—	—	—	—	—		—	Triphenyl- [karbinol	Tetraäthyldiaminobenzoph.
1·5	—	—	—	—	—	—	—	—	Acenaphten	—	—	—
1·6	—	NH_4Cl	—	—	—	—	—	—	—	Jodoform Benzolhexachl. Perchlorbenzol	—	—
1·7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Benzophenon
1·8	—	KBr	—	—	—	—	—	—	—	Dibenzyldi- [brommethan	Thymol	Antrachinon
1·9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Trichlornitro- [benzol	m-Diäthylamidophenol Oxy-naphtald. Benzoin	Oxy-Naphtaldeh.
2·0	S	$NaBr$ KCl $AgCl$ AgJ $HgCl_2$ HgJ	—	—	—	—	—	$K_4Fe(CN)_6$ 3 aq.	Ozokerit Triphenyl- [benzol	—	Mandelsäure	—
2·1	—		—	—	—	—	—	—	—	Naphthalin- [tetrachlorid	—	—
2·2	—	—	—	—	—	—	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	—	—		—	—
2·3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2·6	—	Hg_2Cl_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2·7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Resorcin	—
2·8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	p-Amidophenol	—
2·9	—	$KClO_4$	—	—	—	—	—	$K_3Fe(CN)_6$	—	—	—	—
3·0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3·0—4·0	—	$NaCl$	$NaNO_3$	Gips	$KHCO_3$	—	$(NH_4)_2Cr_2O_7$ $KMnO_4$	$K_4Fe(CN)_6$ 3 aq.	—	—	Resorin Alizarin Terpinhydrat	Alizarin
4·0—5·0	—	$KClO_3$	$AgNO_3$	$NiSO_4\cdot 7$ aq. Alaun Chromalaun Fe-NH_4-Alaun	—	—	—	Nitroprussidnatrium	—	—	d-Mannit Zitronensäure	—
5·0—6·0	—	—	—	—	—	Borax	—	—	—	—	—	—
6·0—7·0	—	$PbCl_2$	—	$CdSO_4\cdot {}^8/_3$ aq.	—	—	$K_2Cr_2O_7$	$K_3Fe(CN)_6$	—	—	Erythrit	—
7·0—8·0	—	—	—	$CuSO_4\cdot 5$ aq.	$CaCO_3$	—	—	—	—	—	—	—
8·0—9·0	—	—	—	$CdSO_4\cdot {}^8/_3$ aq.	—	—	—	—	—	—	Weinsäure	—
9·0—10·0	—	PbF_2	$Pb(NO_3)_2$	—	—	—	K_2CrO_4	—	—	—	—	—
10—15	—	—	—	—	$CaCO_3$	—	—	—	—	—	—	—

Ta[…]

[…]	Salze einbas. Säuren u. Bas.	Salze mehrbasiger S. u. B.	Säureanhydrid	Säureamide	Äther	Kohlehydrate	Nitroverbindungen	Aminoverbindungen	Nitroaniline	Azoverbind.	Cyanverbindungen	Oxime	Alkaloide
ehyde, etone													
aron Pal[…]	*Ba*-Palmitat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
enon Ste[…]	*Na*-Stearat												
npfer […]re-[…]ster	*Na*-Oleat												
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	*Ag*-Palmitat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
anil	—	—	—	—	—	—	—	Albumin	*m*-Nitroanilin	—	—	Dimethyl-[glyoxim	—
—	—	—	—	—	—	—	*m*-Dinitrobenz.	—	—	—	—		—
alhydr.	—	—	—	—	—	—	*p*-Nitrochlor-[benzol	—	—	—	—	—	—
—	Anilin HCl	—	Benzoes.-[anh.	—	Naphthol-[äthyläth.	—	—	—	Amino-Nitro-[methylbenz.	—	—	—	—
— Ben[…]	—	—	—	—	—	—	—	—	*o*-Nitroanilin	—	—	—	—
— Sal[…]	—	—	—	—	—	--	—	*α*-Naphtylam.	*p*-Nitrobenzal-[anilin	—	—	—	—
— […]re-[…]ster	Kristallviolett	—	—	—	Hydrochi-[nondime-[tyläth.	—	—	Dibenzylanilin		—	—	—	—
hyldia-benzoph. Zim[…]	—	—	—	Oxamid		—	—	—	—	—	—	—	—
— Ma[…]	—	—	—	Thiokarb-anilid	—	—	—	Benzidin	—	Azo-benzol	—	—	—
—	—	—	Bernstein-säureanh.	Benzanilid	—	—	—	Diphenylamin	—	—	—	—	—
henon	—	—	—	Acetanilid	Pyrogal-[loldime-[thyläth.	—	—	*β*-Naphtylam.	—	—	—	—	—
inon	—	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—	—
taldeh.	$(CH_3)_4N \cdot J$ *o*-Nitroben-[zoesaures *Ba*	—	—	—	—	—	Nitro-Toluidin Trichlornitro-[benzol	*m*-Diäthyl-amidophenol Nitro-Toluidin	Nitro-Toluidin	—	—	—	—
— Man[…] Bern[…] [sä[…] […]in	Anilin H_2SO_4	—	—	—	Anisidin	—	—	Indigo Anisidin	—	—	—	—	—
	Bleiacetat3aq.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	β-Naphthalin-	—	—	Harnstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	[sulfosaur. *Na*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Oxal[…]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	Glycin-	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Sulfanils. *Na*	—	—	[anhyd.	—	—	—	*p*-Amidophen.	—	—	—	—	—
	—		—	—	—	—	—	—	—			—	—
in Oxal[…]	Glycocoll	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Dicyandi-[amid	—	—
	Na-Acet.3aq.	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—
	Phenolsulfos. *Na*												
	Sulfanilsäure												
	Naphtylamin-sulfos. *Na*												
Zitron[…] Oxals[…] [wa[…]	Phenolsulfos. *Zn* Naphtions. *Na*-Formiat	*Na*-Oxalat *Na*-Citrat5aq.	—	—	—	Milchzuck.	—	—	—	—	—	—	Strychn
	Sulfanils. *Na*	Ammontartrat	—	—	—	—	—	—	—	—	*p*-*p*-Diphe-nylencyan.	—	—
	—	*Na*-Succ. 6aq. NH_4-Oxal. aq.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	Rohrzuck.	—	—	—	—	—	—	—
Wei[…]	—	*K*-Oxalat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Nr.
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11

Pasti
Krist
Ritzl
mess
beim
gröss

nach
den
gewo
zwis

Gesi
steig
Spal
und

W. J
in de
des
schie
Unte

Tabelle 6.

Nr.	Substanz	Pressdruck in kg/qcm	Ritzhärten in g		Mittel aller Ritzhärten des Kristalls
			Kristall	Pastille	
1	Naphthalin	5000	0·9	0·9	—
2	Borneol	2000	$<$0·5	$<$0·5	—
3	Benzophenon	5000	1·7	1·5	—
4	Zimtsäure	3000	1·4	1·1	—
5	Salol	7000	1·6	1·3	—
6	Azobenzol	3000	1·5	1·6	—
7	*KJ*	5000	1·3	1·3	—
8	*NaCl*.	5000	3·5	3·5	—
9	Oxalsäure + 2 aq. . . .	9000	2·5—3·6	2·9	3·1
10	Sulfanilsaures Natrium .	12000	2·9—5·3	3·6	4·3
11	Rotes Blutlaugensalz . .	12000	2·9—6·7	4·0	4·8

Die Ritzhärten der ersten acht Stoffe stimmen für Kristalle und Pastille innerhalb der Fehlergrenzen überein. Bei den letzten drei Kristallen, Stoffen mit ausgesprochenen Vektoreigenschaften, liegt die Ritzhärte der Pastille unterhalb des arithmetischen Mittels aller gemessenen Kristallhärten, also näher beim kleinsten Härtevektor als beim grössten. In keinem Falle wurde für die Härte einer Pastille ein grösserer Wert gefunden als für den Kristall.

Da der Vergleich der Ritzhärten nach der angewandten Methode nach Martens ohnehin nicht frei von Willkür ist, erscheint es nach den obigen Ergebnissen gerechtfertigt, die an Kristallen und Pastillen gewonnenen Ergebnisse gemeinsam zur Beurteilung der Beziehungen zwischen Ritzhärte und chemischer Konstitution heranzuziehen[1]).

g) Die Ergebnisse der Ritzhärteprüfung an Kristallen und Pastillen.

In der Tabelle 7 sind die untersuchten Stoffe nach chemischen Gesichtspunkten geordnet, in der Tabelle 8 (siehe Tafel-Beilage) nach steigenden Ritzhärten. Stoffe mit Härteanisotropie sind in der jeweiligen Spalte der Tabelle 8 zweimal aufgeführt, entsprechend ihrem grössten und kleinsten Härtevektor.

[1]) Aus einer jüngst veröffentlichten Arbeit von K. Becker, R. O. Herzog, W. Jancke und M. Polanyi [Zeitschr. f. Physik **5**, S. 61 (1921)] folgt, dass die Kristalle in den gepressten Pastillen unter Umständen eine bevorzugte Orientierung in der Richtung des ausgeübten Druckes erfahren; es ist daher auch möglich, dass bei Pastillen Unterschiede der Ritzhärten nach gewissen Richtungen auftreten, doch dürften sie hinter den Unterschieden im Einzelkristall zurückbleiben.

Tabelle 7. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse nach chemischen Gesichtspunkten.

Laufende Nr.	Substanz	Ritzhärte in g		Erosionszeit in Sek.		Inzidenz in Grad	Kristallsystem	Habitus des Kristalls, Fläche, Richtung	Pressdruck kg/qcm	Ausseh. der Pastille	Bemerkungen
		Kristall	Pastille	Kristall	Pastille						
	1. Elemente.										
	Schwefel	2·0	2·5	2450	—	30	rh.	Pyramide allseitig // Kante (111) : (11$\bar{1}$)	12000	glatt	—
	2. Anorganische Halogenverbindungen.										
1	$NaCl$	3·5 3·5	3·5	—	> 10[4]	30	reg.	1. Natürl. Steinsäure 2. Künstl. Kristalle // Kante u. Diag.	5000	homog.	Ritzer auf Pastille sehr glatt; sie reflekt. gut
2	$NaBr$	—	2·0	—	—	—	reg. üb. 30°	—	9000	„	Aus entwässerten $NaBr \cdot H_2O$
3	KCl	—	2·0	—	9560	30	reg.	—	9000	homog. durchsch	—
4	KBr	—	1·8	—	2570	30	„	—	5000	„	—
5	KJ	1·3	1·3	866	860	30	„	Kleine Würfel (100), nach Kante u. Diagonale	5000	„	Striche griesig, unscharf
6	NH_4Cl	—	1·6	—	—	—	„	—	5000	„	—
7	NH_4Br	—	1·0	—	—	—	„ (?)	—	6000	„	—
8	NH_4J	—	0·5	—	918	30	„ (?)	—	9000	„	—
9	$AgCl$	—	2·0	—	—	—	„	—	ca. 1000	„	Oberflächen laufen beim Pressen mit Eisenstempel an; poliert
10	AgJ	—	2·1	—	—	—	„	—	ca. 1000	„	
11	Hg_2Cl_2	—	2·6	—	—	—	tetr.	—	9000	„	—
12	$HgCl_2$	—	2·0	—	—	—	rh.	—	9000	„	—
13	HgJ_2	—	2·0	—	—	—	„	—	9000	„	—
14	$PbCl_2$	—	6·9	—	—	—	„	—	12000	„	—
15	PbF_2	—	9·2	—	—	—	?	—	12000	„	Oberfl. reflekt. sehr gut, Ritzer glatt
	3. Chlorate, Perchlorate.										
1	$KClO_3$	4·3	—	—	—	—	mo.	Blättchen, c (001), verschiedene Richtungen	—	—	—
2	$KClO_4$	2·9	—	—	—	—	rh.	Tafeln c (001)	—	—	Sehr glatte Ritzer
	4. Borsäure, Borate.										
1	H_3BO_3	1·0	—	~ 860	—	30	tric.	Blättchen (001), verschiedene Richtungen	—	—	Splittrig, blättrig, stark

	4. Borsäure, Borate.										
1	H_3BO_3	1·0	—	~860	—	30	tric.	Blättchen (001), verschiedene Richtungen	—	—	Splittrig, blättrig, stark
2	$Na_2B_4O_7$. 10 aq.	6·0	—	—	—	—	mo.	allseitig; (101) u. (001)	—	—	—
	5. Karbonate.										
1	$KHCO_3$	3·9	—	—	—	—	mo.	tafelig	—	—	—
2	Kalkspat	7·5–15·2	—	—	—	—	hex.	Spaltstücke	—	—	—
	6. Nitrate.										
1	$NaNO_3$	3·5	—	—	—	—	hex.	Kleine Rhomboeder // den Kanten	—	—	—
2	$AgNO_3$	4·6	—	—	—	—	rh.	dicktafelig; c (001)	—	—	Ritzer glatt
3	$Pb(NO_3)_2$	9·3	—	—	—	—	reg.	—	—	—	Ritzer sehr glatt
	7. Sulfate.										
1	Gips von Mt. Martre	3·6	—	—	—	—	mo.	b (010), verschied. Richtungen	—	—	Starke, knäuelige Splitterung.
2	$NiSO_4$. 7 aq.	4—5	—	$>10^4$	—	30	rh.	Prismen	—	—	Splitterung gering, zackig-knäuelig
3	$CuSO_4$. 5 aq.	7·8—8·1	—	—	—	—	tricl.	grosse Kristalle	—	—	Splitt. gering, muschelig
4	$CdSO_4$. $^8/_3$ aq.	6·5—8·9	—	—	—	—	mo.	grosse Kristalle	—	—	—
5	Alaun	5·0	—	—	—	—	reg.	Oktaeder; (111) // Kante	—	—	—
6	Chromalaun	4·1	—	—	—	—	"	"	—	—	Splitt. stark, knäuelig
7	Eisen-Ammonium-Alaun	4·0	—	—	—	—	"	"	—	—	Splitt. stark, flachschalig
	8. Chromate. Manganate.										
1	K_2CrO_4	9·1	—	—	—	—	rh.	—	—	—	—
2	$K_2Cr_2O_7$	6·9	—	—	—	—	tricl.	b (010), ⊥ zur Prismenkante	—	—	—
3	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	2·2—3·8	—	—	—	—	mo.	grosse Kristalle	—	—	—
4	$KMnO_4$	3·8	—	$>10^4$	—	30	rh.	prismatisch; ⊥ Prismen-Kante	—	—	—

Tabelle 7. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse nach chemischen Gesichtspunkten. (Fortsetzung.)

Laufende Nr.	Substanz	Ritzhärte in g		Erosionszeit in Sek.		Inzidenz in Grad	Kristallsystem	Habitus des Kristalls, Fläche, Richtung	Pressdruck kg/qcm	Ausseh. der Pastille	Bemerkungen
		Kristall	Pastille	Kristall	Pastille						
	9. Komplexe Cyanide.										
1	Gelbes Blutlaugensalz (3 aq.)	2—3·5	—	6220	—	30	mo.	grosse Blättchen	—	—	Splitterung zackig, blättrig, stark
2	Rotes Blutlaugensalz	2·9—6·7	4·0	$> 10^4$	—	30	„	grosse Kristalle	12000	homog.	—
3	Nitroprussidnatrium (2 aq.)	4·6	—	—	—	—	rh.	Tafeln, *m* (110)	—	—	—
	10. Kohlenwasserstoffe.										
1	Ozokerit	—	2·0	—	—	—	—	—	10000	homog.	—
2	Paraffin	—	< 0·5	—	1	88	—	—	ca. 1000	„	—
3	Ceresin	—	< 0·5	—	1	88	—	—	ca. 1000	„	—
4	Pentatriakontan	—	< 0·5	—	0·5	88	—	—	ca. 1000	„	—
5	$C_{17}H_{35}.CH=CH.C_{16}H_{33}$	—	< 0·5	—	0·5	88	—	—	ca. 1000	„	—
6	Naphthalin	0·9	0·9	4·1	~ 3·5	88	mo.	Blättchen, *c* (001), verschiedener Richtungen	5000	„	Oberfl. u. Pastille poliert, Ritzer unscharf
7	Acenaphten	—	1·5	—	12·2	70	rh.	—	12000	glatt	—
8	Anthracen	—	0·9	—	4	88	mo.	—	9000	homog.	—
9	Phenantren	—	0·7	—	3	88	„	—	7000	„	—
10	Reten	—	0·6	—	2·4	88	?	—	7000	„	Oberfl. einer Past. poliert
11	Diphenyl	0·9	—	5·6	—	88	mo.	dünne Blättchen, *c* (001), versch. Richtungen	—	—	—
12	Triphenylbenzol	1·3—2	—	9	—	88	rh.	prismatisch	—	—	—
13	Fluoren	—	0·9	—	3·7	88	?	—	12000	glatt	—
14	Stilben	—	1·1	—	3·5	88	mo.	—	5000	homog.	—
15	Diphenylmethan	—	—	—	3	88	?	—	ca. 2000	„	—
16	Camphen	—	—	—	3	88	?	—	5000	„	—
	11. Organische Halogenverbindungen.										
1	Jodoform	1·6	—	7·6	—	88	hex.	Täfelchen; *e* (0001); // Kanten	—	—	Fläche poliert
2	Hexachloräthan	0·9	—	2	—	88	rh.	grosse Kristalle	—	—	Fläche pol. [illegible]
3	Benzolhexachlorid	—	1·6	—	~ 30	88	mo.	—	[illegible]	[illegible]	Ritzer glatt
4	Perchlorbenzol	—	1·6	—	~ 10	88	„	—	9000	„	Ritzer griesig, unscharf poliert
5	*p*-Dibrombenzol	—	< 1	—	~ 2	88	„	—	9000	„	
6	1·3·5-Tribrombenzol	—	1·2	—	~ 5	88	„	—	9000	„	—
[illegible]	[illegible]		[illegible]		324	70	„		[illegible]		

1	Jodoform	1·6	—	7·6	—	88	hex.	Täfelchen; c (0001);	—	—	Fläche poliert
2	Hexachloräthan	0·9	—	2	—	88	rh.	// Kanten grosse Kristalle	—	—	
3	Benzolhexachlorid	—	1·6	—	~30	88	mo.	—	[illegible]	homog.	[illegible]
4	Perchlorbenzol	—	1·6	—	~10	88	„	—	9000	„	Ritzer glatt
5	p-Dibrombenzol	—	<1	—	~2	88	„	—	9000	„	Ritzer griesig, unscharf
6	1·3·5-Tribrombenzol	—	1·2	—	~5	88	„	—	9000	„	poliert
7	Chloranil	—	0·7	—	324	70	„	—	9000	„	—
8	Naphthalintetrachlorid	2·1	—	385	—	70	„	Rhomboederähnlich c (001) oder m (110)	—	—	—
9	Dibenzyldibrommethan	1·8	—	23·1	—	70	?	Täfelchen — Prismen	—	—	—
10	Chloralhydrat	—	0·9	—	7·2	88	mo.	—	9000	homog.	poliert
11	p-Nitrochlorbenzol	0·9	—	5·5	—	88	„	prismatisch — nadelig, Prisma; ⊥ Kante	—	—	—
12	Trichlornitrobenzol (sym.)	1·9	—	26·6	—	88	tric.	—	—	—	—

12. Aliphatische und aromatische Alkohole; Phenole.

1	$C_{17}H_{35}.CHOH.C_{17}H_{35}$	—	<0·5	—	3·5	88	—	—	?	homog.	—
2	Triphenylcarbinol	1·4	—	44·6	—	70	hex.	Blättchen, c (001)	—	—	reflektiert schlecht
3	Mandelsäure	2·0	1·9	—	—	—	mo.	—	9000	homog.	—
4	Benzoin	—	1·9	∞	~45	—	„	—	12000	glatt	—
5	Terpinhydrat	3·6	—	—	—	—	?	—	—	—	—
6	Borneol	<0·5	<0·5	32	28	88	?	—	2000	homog.	—
7	Erythrit	6·2	—	—	—	—	tetr.	schlechte Flächen	—	—	—
8	d-Mannit	—	4	—	—	—	rh.	—	12000	glatt	Dichte d. Pastille = 1·263
9	Zitronensäure (1 aq.)	4·3	—	—	—	—	„	allseitig	—	—	—
10	Weinsäure	8·4	—	—	—	—	mo.	—	—	—	—
11	Phenol	—	—	—	10	88	?	—	9000	homog.	—
12	Resorcin	3·7	2·7	18·3	—	88	rh.	—	12000	„	—
13	Thymol	1·8	—	—	—	—	hex.	schlechte Flächen	—	—	—
14	p-Amidophenol	2·8	—	842	—	—	rh.	tafelig, a (100) od. b (010)	—	—	—
15	2-Oxy-1-Naphtaldehyd	1·9	—	53·1	—	70	—	—	—	—	—
16	m-Diäthylamidophenol	1·9	—	10	—	88	rh.	—	—	—	—
17	Salicylsäure	—	1·2	—	106	70	mo.	—	9000	homog.	—
18	Alizarin	3·1	—	39·6	—	70	rh.	Prisma (110)	—	—	—

13. Aldehyde und Ketone.

1	Stearon	—	<0·5	—	1·5	88	—	—	ca. 1000	homog.	—
2	Behenon	—	0·5	—	~1	88	—	—	ca. 1000	„	—

Tabelle 7. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse nach chemischen Gesichtspunkten. (Fortsetzung.)

Laufende Nr.	Substanz	Ritzhärte in g		Erosionszeit in Sek.		Inzidenz in Grad	Kristallsystem	Habitus des Kristalls, Fläche, Richtung	Pressdruck kg/qcm	Ausseh. der Pastille	Bemerkungen
		Kristall	Pastille	Kristall	Pastille						
	13. Aldehyde und Ketone.										
3	Benzophenon	1·7	1·5	7·8	6·4	88	rh.	prismatisch *m* (110) // Prismenkante ⊥ „	5000	homog.	Dichten der Pastille = 1·12 Kristalle = 1·08
4	Campher	—	< 0·5	—	4·5	88	tricl.	—	5000	„	—
5	Benzil	—	—	34·6	—	70	trig.	Blättchen *c* (100)	—	—	—
6	Anthrachinon	1·8	1·1	216	—	70	rh.	prismatisch *m* (110) oder *b* (010)	9000	pulv.	—
7	Chloralhydrat	—	0·9	—	7·0	88	mo.	—	9000	homog.	poliert
8	Chloranil	—	0·7	—	324	70	„	—	9000	„	—
9	Tetraäthyldiaminobenzophenon	1·4	—	—	—	—	?	—	—	—	—
10	Alizarin	3·1	—	39·6	—	70	rh.	Prismenfläche (110)	—	—	—
11	2-Oxy-1-Naphtaldehyd	1·9	—	53·1	—	70	?	—	—	—	—
	14. Säuren.										
1	Palmitinsäure	—	< 0·5	—	1·5	88	—	—	ca. 1000	homog.	—
2	Stearinsäure	—	< 0·5	—	1·5	88	—	—	ca. 1000	„	—
3	Mandelsäure	2·0	1·9	—	—	—	mo.	—	9000	„	—
4	Zimtsäure	1·4	1·1	50	43	88	„	Täfelchen *b* (010)	3000	„	—
5	Benzoesäure	—	1·1	—	17·3	70	„	—	9000	„	—
6	Salicylsäure	—	1·2	—	106	70	„	—	9000	„	reflektiert schlecht
7	Oxalsäure (2 aq.)	2·5—3·6	2·9	317	—	30	„	allseitig, *c* (001) *p* (110), *r* (101)	9000	„	Ränder oft unsicher, riffelig
8	Oxalsäure (wasserfrei)	4·1—5·1	—	—	—	—	rh.	allseitig, versch. Flächen	—	—	Ritzer glatt, Splitt. gering
9	Malonsäure	—	1·5	—	—	—	tric.	—	9000	glatt	—
10	Bernsteinsäure	2·0	1·7	—	—	—	mo.	—	9000	homog.	reflektiert sehr schlecht Splitter gering
11	Zitronensäure (1 aq.)	4·3	—	—	—	—	rh.	allseitig	—	—	
12	Weinsäure	8·4									

15. Ester.

		—	< 0·5	—	< 0·5	88	—	—	gering	homog.	—

15. Ester.

1	Wachs	—	< 0·5	—	< 0·5	88	—	—	gering	homog.	—
2	Stearin	—	< 0·5	—	< 0·5	88	—	—	„	„	—
3	Mandelsäuremethylester	—	< 0·5	—	—	—	—	—	ca. 1000	„	Striche griesig
4	Benzoesäurephenylester	—	1·2	—	5·6	88	—	—	9000	„	—
5	Cumarin	2·0	—	24·5	—	70	rh.	Tafeln, *a* (100)	—	—	—
6	Salol	1·6	1·3	6·7	5	88	„	Blättchen, *b* (010)	5000	homog.	Splitter gering

16. Salze einbasischer Säuren und Basen.

1	Salzsaures Anilin . .	0·5—1	—	60·5	—	70	?	Blättchen lederartig	—	—	Splitter. stark blättrig
2	Schwefelsaures Anilin	—	2	176	—	70	?	dünne Blättchen	—	—	Oberfl. meist sehr glatt
3	$(CH_3)_4N.J$	1·9	—	138	—	70	tetr.	Blättchen	—	—	Ritzer sehr glatt
4	*p*-Phenolsulfosaures *Na* (2 aq.)	3·8	—	459	—	30	mo.	grosse Säulen	—	—	Splitter. muschelig zackig
5	*p*-Phenolsulfosaures *Zn* (8 aq.)	4·3	—	—	—	—	„	—	—	—	—
6	Sulfanilsaures *Na* . .	2·9—5·3	3·4	473	—	30	rh.	grosse Tafeln	12000	homog.	Pastille zerspringt leicht
7	β-Naphthalinsulfosaures *Na*	—	2·3	—	—	—	?	—	9000	„	—
8	*s*-Naphtylamin-4-sulfosaures *Na* (4 aq.) .	3·3	—	—	—	—	mo.	—	—	—	—
9	*Na*-Formiat.	—	~ 4	—	—	—	„	—	10000	homog.	reflektiert sehr schlecht
10	*Na*-Acetat (3 aq.) . .	3·9	—	2930	—	30	„	Primat; ⊥ zur Prismenkante	—	—	Striche sehen brüchig aus
11	*Pb*-Acetat (3 aq.) . .	2·1	—	549	—	30	„	tafelig *c* (001) verschiedener Richtungen	—	—	—
12	Glycocoll	—	3·3	—	—	—	„	—	12000	glatt	reflektiert schlecht
13	*Ba*-Palmitat.	—	< 0·5	—	—	—	?	—	9000	homog.	—
14	*Ag*-Palmitat	—	0·6	—	—	—	?	—	9000	„	—
15	*Na*-Stearat	—	< 0·5	—	?	70	—	—	gering	„	—
16	*Na*-Oleat	—	< 0·5	—	?	70	—	—	„	„	—
17	*o*-Nitrobenzoesaures *Ba* (3 aq.)	1·9	—	—	—	—	tricl.	tafelig *b* (010)	—	—	—
18	Sulfanilsäure (2 aq.) .	3·2	—	464	—	30	—	Blättchen	—	—	Milchig getrübt
19	Naphtionsäure	—	4·5	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 7. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse nach chemischen Gesichtspunkten. (Fortsetzung.)

Laufende Nr.	Substanz	Ritzhärte in g		Erosionszeit in Sek.		Inzidenz in Grad	Kristallsystem	Habitus des Kristalls, Fläche, Richtung	Pressdruck kg/qcm	Ausseh. der Pastille	Bemerkungen
		Kristall	Pastille	Kristall	Pastille						
	13. Aldehyde und Ketone.										
3	Benzophenon	1·7	1·5	7·8	6·4	88	rh.	prismatisch *m* (110) // Prismenkante ⊥ "	5000	homog.	Dichten der Pastille = 1·12 Kristalle = 1·08
4	Campher	—	<0·5	—	4·5	88	tricl.	—	5000	"	—
5	Benzil	—	—	34·6	—	70	trig.	Blättchen *c* (100)	—	—	—
6	Anthrachinon	1·8	1·1	216	—	70	rh.	prismatisch *m* (110) oder *b* (010)	9000	pulv.	—
7	Chloralhydrat	—	0·9	—	7·0	88	mo.	—	9000	homog.	poliert
8	Chloranil	—	0·7	—	324	70	"	—	9000	"	—
9	Tetraäthyldiamino-benzophenon	1·4	—	—	—	—	?	—	—	—	—
10	Alizarin	3·1	—	39·6	—	70	rh.	Prismenfläche (110)	—	—	—
11	2-Oxy-1-Naphtaldehyd	1·9	—	53·1	—	70	?	—	—	—	—
	14. Säuren.										
1	Palmitinsäure	—	<0·5	—	1·5	88	—	—	ca. 1000	homog.	—
2	Stearinsäure	—	<0·5	—	1·5	88	—	—	ca. 1000	"	—
3	Mandelsäure	2·0	1·9	—	—	—	mo.	—	9000	"	—
4	Zimtsäure	1·4	1·1	50	43	88	"	Täfelchen *b* (010)	3000	"	—
5	Benzoesäure	—	1·1	—	17·3	70	"	—	9000	"	—
6	Salicylsäure	—	1·2	—	106	70	"	—	9000	"	reflektiert schlecht
7	Oxalsäure (2 aq.)	2·5—3·6	2·9	317	—	30	"	allseitig, *c* (001) *p* (110), *r* (101)	9000	"	Ränder oft unsicher, riffelig
8	Oxalsäure (wasserfrei)	4·1—5·1	—	—	—	—	rh.	allseitig, versch. Flächen	—	—	Ritzer glatt, Splitt. gering
9	Malonsäure	—	1·5	—	—	—	tric.	—	9000	glatt	—
10	Bernsteinsäure	2·0	1·7	—	—	—	mo.	—	9000	homog.	reflektiert sehr schlecht
11	Zitronensäure (1 aq.)	4·3	—	—	—	—	rh.	allseitig	—	—	Splitter gering
12	Weinsäure	8·4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	15. Ester.										
	[illegible]	—	<0·5	—	<0·5	88	—	—	gering	homog.	—

15. Ester.

No.	Substanz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Wachs	—	< 0·5	—	< 0·5	88	—	—	gering	homog.	—
2	Stearin	—	< 0·5	—	< 0·5	88	—	—	„	„	—
3	Mandelsäuremethylester	—	< 0·5	—	—	—	—	—	ca. 1000	„	Striche griesig
4	Benzoesäurephenylester	—	1·2	—	5·6	88	—	—	9000	„	—
5	Cumarin	2·0	—	24·5	—	70	rh.	Tafeln, a (100)	—	—	—
6	Salol	1·6	1·3	6·7	5	88	„	Blättchen, b (010)	5000	homog.	Splitter gering

16. Salze einbasischer Säuren und Basen.

No.	Substanz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Salzsaures Anilin	0·5—1	—	60·5	—	70	?	Blättchen lederartig	—	—	Splitter. stark blättrig
2	Schwefelsaures Anilin	—	2	176	—	70	?	dünne Blättchen	—	—	Oberfl. meist sehr glatt
3	$(CH_3)_4N.J$	1·9	—	138	—	70	tetr.	Blättchen	—	—	Ritzer sehr glatt
4	p-Phenolsulfosaures Na (2 aq.)	3·8	—	459	—	30	mo.	grosse Säulen	—	—	Splitter. muschelig zackig
5	p-Phenolsulfosaures Zn (8 aq.)	4·3	—	~	—	—	„	—	—	—	—
6	Sulfanilsaures Na	2·9—5·3	3·4	473	—	30	rh.	grosse Tafeln	12000	homog.	Pastille zerspringt leicht
7	β-Naphthalinsulfosaures Na	—	2·3	—	—	—	?	—	9000	„	—
8	s-Naphtylamin-4-sulfosaures Na (4 aq.)	3·3	—	—	—	—	mo.	—	—	—	—
9	Na-Formiat	—	~ 4	—	—	—	„	—	10000	homog.	reflektiert sehr schlecht
10	Na-Acetat (3 aq.)	3·9	—	2930	—	30	„	Primat; ⊥ zur Prismenkante	—	—	Striche sehen brüchig aus
11	Pb-Acetat (3 aq.)	2·1	—	549	—	30	„	tafelig c (001) verschiedener Richtungen	—	—	—
12	Glycocoll	—	3·3	—	—	—	„	—	12000	glatt	reflektiert schlecht
13	Ba-Palmitat	—	< 0·5	—	—	—	?	—	9000	homog.	—
14	Ag-Palmitat	—	0·6	—	—	—	?	—	9000	„	—
15	Na-Stearat	—	< 0·5	—	?	70	—	—	gering	„	—
16	Na-Oleat	—	< 0·5	—	?	70	—	—	„	„	—
17	o-Nitrobenzoesaures Ba (3 aq.)	1·9	—	—	—	—	tricl.	tafelig b (010)	—	—	—
18	Sulfanilsäure (2 aq.)	3·2	—	464	—	30	—	Blättchen	—	—	Milchig getrübt
19	Naphtionsäure	—	4·5	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 7. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse nach chemischen Gesichtspunkten. (Fortsetzung.)

Laufende Nr.	Substanz	Ritzhärte in g		Erosionszeit in Sek.		Inzidenz in Grad	Kristallsystem	Habitus des Kristalls, Fläche, Richtung	Pressdruck kg/qcm	Ausseh. der Pastille	Bemerkungen
		Kristall	Pastille	Kristall	Pastille						
	17. Salze mehrbasischer Säuren.										
1	*Na*-Oxalat	—	4	—	—	—	?	—	12000	homog.	Oberfl. reflekt. schlecht
2	NH_4-Oxalat (1 aq.)	6·2	—	—	—	—	rh.	Prismenfläche	—	—	—
3	*K*-Oxalat (1 aq.)	8·4	—	—	—	—	mo.	dicke Tafeln *c* (001)	—	—	Splitter stark knäuelig
4	*Na*-Succinat (6 aq.)	6·2	—	—	—	—	„	meist tafelig	—	—	—
5	*Na*-Citrat (5 aq.)	—	4·4	—	—	—	rh.	—	12000	glatt	—
6	NH_4-Tartrat	5·8	—	—	—	—	mo.	—	—	—	—
	18. Säureanhydride.										
1	Bernsteinsäureanhydrid	—	1·6	—	—	—	rh.	—	9000	homog.	reflektiert matt
2	Benzoesäureanhydrid	—	< 1	—	—	—	?	—	9000	„	Ritzer unscharf
	19. Säureamide.										
1	Glycinanhydrid	2·7	—	—	—	—	?	dünne Blättchen	—	—	—
2	Oxamid	—	1·5	—	—	—	mo.	—	12000	homog.	—
3	Acetanilid	1·7	—	56	—	70	rh.	Tafeln, *c* (001)	12000	glatt	—
4	Benzanilid	—	1·6	—	—	—	—	—	12000	„	Splitter. stark
5	Benzamid	—	—	26·6	—	70	—	—	—	—	—
6	Harnstoff	2·3	—	—	—	—	tetr.	prismatisch, *m* (110) // Prismenkante	—	—	—
7	Thiocarbanilid	—	1·5	—	—	—	rh.	—	12000	homog.	Ritzer ziemlich glatt
	20. Äther.										
1	Hydrochinondimethyläther	1·4	< 1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	—	—	—
2	β-Naphtoläthyläther	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	Pyrogalloldimethyläther	1·7	—	28·1	—	70	—				
4	*p*-Anisidin	2·0	—								

20. Äther.

1	Hydrochinondimethyläther	1·4									
2	β-Naphtoläthyläther .	—	[illegible]	—	[illegible]	[illegible]	—				
3	Pyrogalloldimethyläther	1·7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	*p*-Anisidin	2·0	—	28·1	—	70	—	—	—	—	—

21. Kohlehydrate.

1	Rohrzucker	7·3—7·7	—	—	—	—	mo.	grosse Kristalle	—	—	—
2	Milchzucker (2 aq.) . .	—	4·5	—	—	—	—	—	12000	glatt	—

22. Nitroverbindungen.

1	*m*. Dinitrobenzol. . .	0·9	—	4·3	—	88	rh.	Tafelig, *a* (100)	—	—	—
2	*p*-Nitrochlorbenzol . .	0·9	—	5·5	—	88	mo.	Prismenfläche	—	—	—
3	Trichlornitrobenzol (sym.)	1·9	—	26·6	—	88	tric.	—	—	—	—

23. Aminoverbindungen.

1	α-Naphtylamin . . .	—	1·2	—	—	—	rh.	—	12000	homog.	—
2	β-Naphtylamin . . .	—	1·7	—	—	—	?	—	12000	glatt	—
3	Benzidin	1·5	—	20	—	88	tricl.	—	—	—	—
4	Diphenylamin	1·6	—	18	—	88	mo.	Täfelchen, (001)	—	—	—
5	Dibenzylanilin	1·4	—	28	—	88	?	—	—	—	—
6	Kristallviolett	1·3	—	—	—	—	hex.	Prisma	—	—	—
7	*p*-Anisidin	2·0	—	28	—	70	—	—	—	—	—
8	Indigo	—	2·0	—	—	—	rh.	—	5000	homog.	Ritzer sehr glatt
9	Indol.	—	—	—	~4	88	?	—	9000	„	Ritzer unscharf
10	Albumin	0·8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	2-4-Di[dimethyl-*p*-Amidobenzoyldimethylanilin]	—	—	75	—	70	—	—	—	—	—

Tabelle 7. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse nach chemischen Gesichtspunkten. (Fortsetzung.)

Laufende Nr.	Substanz	Ritzhärte in g		Erosionszeit in Sek.		Inzidenz in Grad	Kristallsystem	Habitus des Kristalls, Fläche, Richtung	Pressdruck kg/qcm	Ausseh. der Pastille	Bemerkungen
		Kristall	Pastille	Kristall	Pastille						
	24. Nitroaniline.										
1	*o*-Nitroanilin	1·1	—	11·6	—	70	rh.	Prismenfläche	—	—	—
2	*m*-Nitroanilin	—	0·8	—	21·6	70	„	—	9000	glatt	—
3	*p*-Nitroanilin	—	—	46·2	—	70	mo.	Blättchen	—	—	—
4	1-Amino-5-Nitro-2-methylbenzol . . .	1·0	—	48·2	—	70	—	—	—	—	Oberfläche uneben
5	3-Nitro-4-Toluidin . .	1·9	—	~21·6	—	70	—	—	—	—	—
6	*p*-Nitrobenzalanilin . .	1·2	—	9·9	—	88	—	—	—	—	—
	25. Azokörper.										
	Azobenzol	1·5	1·6	6·0	5·1	88	mo.	Blättchen, *c* (001)	3000	homog.	Ritzer sehr glatt
	26. Cyanverbindungen.										
1	Dicyandiamid	3·1	—	—	—	—	mo.	Blättchen	—	—	—
2	*p*-*p*-Diphenylencyanid	5·8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	27. Oxime.										
	Dimethylglyoxim . . .	—	0·8	—	—	—	—	—	9000	homog.	—
	28. Alkaloide.										
	Strychnin	4·2	—	420	—	70	rh.	Prismen	—	—	Splitter stark

h) Die Ergebnisse an Mischkristallen.

Die Härte von Mischkristallen wurde an einigen Stoffpaaren untersucht.

Bei zwei Salzpaaren, die eine vollständige Mischungsreihe bilden (KBr-$NaBr$, $NaCl$-$AgCl$), wurde eine mässige Erhöhung der Härte beobachtet (vgl. Tabelle 9); die Werte für die Mischkristalle sind nicht nur grösser als der Mittelwert der Härten der reinen Stoffe, sondern auch grösser als der Wert der härteren der beiden Komponenten. Zum Vergleich wurde auch ein Salzpaar mit Mischungslücke untersucht und zwar einmal eine Pastille aus dem Pulver der erstarrten Schmelze des Gemisches und einmal eine solche aus einem mechanischen Gemenge der beiden feingepulverten Salze. Das Mischungsverhältnis war 1 : 1; die Härten beider Pastillen stimmten überein und entsprachen dem Mittel aus den Härten der reinen Komponenten.

Tabelle 9.

Substanz	Ritzhärte	Aussehen der Pastille und Pressdruck	Kristall System	Bemerkungen
$NaBr$	2·0	9 000 homogen	Regulär über 30°	$NaBr \cdot H_2O$ wurde entwässert.
KBr.	1·8	9 000 „	Regulär	
Mischkristall 1 : 1 Mol .	2·4	9 000 „	„	
$NaCl$	3·5	5 000 homogen	Regulär	
$AgCl$	2·0	1 000 „	„	Durch Ausfällen gewonnen.
Mischkristall 1 : 1 Mol .	4·0	9 000 glatt	„	
„ $2\,NaCl : 1\,AgCl$	4·5	9 000 „	„	
KCl.	2·0	9 000 homogen	Regulär	
KJ	1·3	5 000 „	„	
KCl-KJ 1 : 1 erstarrte Schmelze.	1·6	5 000 „	„	
KCl-KJ 1 : 1 mechanisches Gemenge . . .	1·6	5 000 „	„	
Stilben.	1·1	5 000 homogen	monoklin	
Azobenzol	1·6	3 000 „	„	
Mischkristall 1 : 1 Mol .	1·5	5 000 „	„	
Fluoren	0·9	12 000 glatt	unbekannt	
Phenantren.	0·7	7 000 homogen	monoklin	
Mischkristall 1 : 1 Mol .	0.8	6 000 „	„	

Es wurden ausserdem zwei Paare von chemischen Stoffen ohne Salzcharakter untersucht, nämlich Stilben-Azobenzol und Fluoren-Phenanthren.

Für Stilben und Azobenzol ist vollständige Mischbarkeit nachgewiesen; der Mischkristall (1 : 1 Mol) ist, wenn auch nur wenig, härter als das Mittel der Komponenten. Von Fluoren-Phenanthren ist nur das abnorme Verhalten bei der gegenseitigen Schmelzpunkterniedrigung bekannt; ob die Mischungsreihe vollständig ist, lässt sich daher nicht beurteilen[1]. Die Härte des Gemisches 1 : 1 Mol entspricht hier dem Mittelwert der Komponenten.

Nimmt man noch die Ergebnisse von Kurnakow und Žemžučny sowie die aus der Metallographie bekannten Ergebnisse über die Härte von Legierungen im Verhältnis zu derjenigen der reinen Komponenten hinzu, so kann man zusammenfassend sagen, dass bei Metallen sich eine sehr starke Erhöhung der Härte bei Mischkristallbildung zeigt, bei Salzen eine schwächere, während sie bei Stoffen ohne Salzcharakter noch geringer zu sein scheint. Die Zahl der Versuche über die letztere Stoffklasse ist jedoch noch zu gering, um diese Frage zu entscheiden.

3. Härtevergleichung durch gegenseitiges Ritzen von Hand.

Die Forderung, dass eine brauchbare Härteprüfungsmethode etwa die gleiche Härtereihe ergeben müsse wie der Härtevergleich durch gegenseitiges Ritzen nach Mohs, ist schon mehrfach ausgesprochen worden [P. Ludwik[2], A. Martens[3]]. Für die auf Ritzhärte geprüften Stoffe wurde in vorliegender Arbeit diese Forderung in grösserem Umfange nachgeprüft. Nachdem in grossen Zügen Übereinstimmung festgestellt war, konnte die Methode des gegenseitigen Ritzens auch zur Ergänzung der Ritzhärteprüfung herangezogen werden bei Stoffen, von denen weder Kristalle noch Pastillen vorhanden waren, deren Flächen den Anforderungen der Ritzhärteprüfung entsprachen.

Es erwies sich als zweckmässig, analog dem Vorgange von Mohs die erste Einordnung durch Vergleich mit einer Reihe von wenigen Vergleichsstoffen vorzunehmen, also die Mohssche Härteskala von der Härte 3 abwärts durch Einschieben einiger neuer Stufen zu verfeinern.

---

[1] G. Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus. Leipzig 1908, S. 57 u. 62.
[2] P. Ludwik, Zeitschr. d. österr. Ing. u. Arch. Ver. 59, 191—205 (1907).
[3] A. Martens, Mitt. aus den techn. Versuchsanstalten, Berlin 1890, S. 216.

Folgende Stoffe waren hierzu geeignet:

Stoffe	Ritzhärte	Stoffe	Ritzhärte
Borneol	$<$ 0·5	Rotes Blutlaugensalz	2·9 – 6·7
Acetanilid	1·7	Ammoniumacetat	6·2
Schwefel	2·0	Kupfersulfat	7·8 – 8·1
Gips vom Mt. Martre	3·6	Kalkspat	7·5—15·2
Steinsalz	3·5		

Bei der Auswahl von Stoffen, die als Stufen der Härteskala verwendet werden sollen, müsste man tunlichst denjenigen Körpern den Vorzug geben, bei denen die Vektorabhängigkeit der Ritzhärte wenig ins Gewicht fällt und die nicht durch mechanische Beanspruchung (Druck) abnorme Kohäsionseigenschaften erlangt haben können[1]).

Die genauere Einordnung wurde durch gegenseitige Ritzversuche der einzelnen Stoffe vorgenommen. Die Aufstellung einer widerspruchsfreien Härtereihe zeigte sich jedoch als unmöglich; nicht nur kommen manche Fälle vor, in denen zwei Stoffe einander fast gleich leicht ritzen, sondern man begegnet auch häufig dem Fall, dass A von B, B von C und C von A geritzt wird. Ob die Anisotropie der Härte die alleinige Ursache dieser Unstimmigkeiten ist, kann nach den bisherigen Ergebnissen noch nicht entschieden werden.

Die Versuche erstreckten sich auf etwa 90 Stoffe. Die Reihenfolge, die sich hierbei für die Härte der Stoffe ergibt, entspricht ungefähr der Ordnung der Stoffe nach der Martensschen Ritzmethode; für einige Stoffe sind jedoch die Abweichungen beträchtlich.

4. Die Erosionsmethode.

a) Beschreibung der Methode.

Die bisher erwähnten Verfahren haben das eine gemeinsam, dass die Einwirkung auf den zu prüfenden Körper durch einen im Vergleich zu ihm wenigstens ebenso harten, meistens härteren Fremdkörper geschieht. Im folgenden wird der Versuch beschrieben, zur Härteprüfung weicher Stoffe die Erosionswirkung bewegter Flüssigkeiten heranzuziehen. Damit wird zugleich eine neue Methode angegeben, die auf einem von allen übrigen Methoden verschiedenen Verletzungsmechanismus beruht.

[1]) Dem letzteren Einwand sind diejenigen natürlichen Mineralien ausgesetzt, die bei hohem Druck plastischer Deformationen fähig sind; vgl. die Fussnote S. 303 und M. Polanyi, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 16 (1922).

Als erodierende Flüssigkeit wurde Quecksilber gewählt, um chemische Angriffe oder Lösungsvorgänge auf den Oberflächen der Kristalle auszuschliessen.

Eine reproduzierbare, innerhalb gewisser Grenzen messbare Erosionswirkung, die auf eine sehr kleine Fläche beschränkt war, konnte am besten bei folgender Versuchsanordnung erhalten werden: Glasröhren von 0·4 cm lichter Weite wurden zu einer ganz langsam sich verjüngenden, 2—3 cm langen Spitze von 0·1—0·2 mm Mündungsdurchmesser ausgezogen und an der engsten Stelle abgeschnitten; von einer grösseren Anzahl Düsen wurden unter dem Mikroskop diejenigen ausgesondert, welche eine möglichst kreisrunde Öffnung passender Weite zeigten. Aus solchen Düsen wurden unter einem Überdrucke von $1/_2$—$2^1/_2$ Atmosphären Quecksilberstrahlen erzeugt, die bei beliebiger Düsenrichtung im Raume auf eine Entfernung von 1—2 cm vor der Düsenmündung ein glattes, bisweilen wellenförmiges Aussehen und

Fig. 2.

geradlinigen Verlauf zeigten, und die sich in grösseren Entfernungen von der Düsenmündung in feine Tröpfchen auflösten. Jede Verschmutzung in der Mündung der Düsen verursachte Störungen im Verlauf des Strahles, so dass peinlichst auf grösste Reinheit des Quecksilbers und der ganzen Apparatur gesehen werden musste. Die zeitliche Konstanz der unter bestimmten Bedingungen mit einer Düse auf einer Kristalloberfläche erhaltenen Erosionswirkung wurde einerseits durch wiederholte Messung der Ausflussgeschwindigkeit, andererseits durch wiederholte Erosionsversuche an geeigneten Kristallen festgestellt. Ebenso wurde die Vergleichbarkeit verschiedener Düsen bezüglich ihrer Erosionswirkung unmittelbar durch Versuche erprobt.

Trifft ein Flüssigkeitsstrahl auf einer ebenen Fläche auf, so breitet er sich auf ihr teichartig aus, indem die Flüssigkeit in Form einer äusserst dünnen Haut nach allen Richtungen wegströmt und in einiger Entfernung vom Fusspunkt des Strahles einen wulstartig verdickten Rand bildet (vgl. Fig. 2). Die Erscheinung ist bei Quecksilber von der Richtung

des Strahles im Raume kaum abhängig, dagegen sehr stark von dem Einfallswinkel des Strahles gegen die Fläche. Bei senkrechter Inzidenz ist der Quecksilberteich kreisrund, bei streifender sehr langgestreckt; bei einem Düsendurchmesser von 0·13 mm und bei 120 cm Quecksilbersäule Überdruck hatte der kreisrunde Teich (Einfallswinkel 90°) einen Durchmesser von 5 mm, der ovale bei 30° Einfallswinkel eine Länge von 6 mm und eine Breite von 2 mm. Die Abmessungen des Teiches nahmen mit der Düsenweite zu; auch durch Drucksteigerung bei gleicher Düse wird der Teich vergrössert.

Auf der Oberfläche weicher Stoffe erzeugt der Quecksilberstrahl eine Erosionsfigur, deren Verlauf genau dem Randwulste des Teiches folgt, während die unter dem Teichinnern gelegene Fläche völlig unangegriffen bleibt. Bei Änderung des Einfallswinkels ändert die Erosionsfigur ihre Form genau in der gleichen Weise wie der Teich. Die Erosionsfigur erwies sich unter dem Mikroskop als eine Rinne ohne seitliche Wälle. Bei steilen Inzidenzen war die Erosionsrinne verhältnismässig flach und breit. Bei kleinen Einfallswinkeln war sie schmaler und hatte schärfere Ränder; besonders auffällig war dies dann am „oberen Ende" der Erosionsfigur, wo die Rinne am schmalsten und tiefsten war; die „Schenkel" der Erosionsrinne wurden mit wachsender Entfernung vom oberen Ende breiter und flacher und vereinigten sich am „untern Ende" der Erosionsfigur, das der Abflusstelle des Teiches entsprach, zu einer flachen Mulde. Der zeitliche Verlauf der Erosionserscheinung wird bei Besprechung der quantitativen Beurteilungsmethode beschrieben werden.

Die geschilderten Erosionserscheinungen traten bei den verschiedensten festen Stoffen, die der Erosionswirkung ausgesetzt wurden, im wesentlichen in der gleichen Weise auf; die individuellen Eigentümlichkeiten der Stoffe äusserten sich ausser in der sehr verschiedenen Schnelligkeit der auftretenden Wirkung hauptsächlich in der Struktur der Erosionsrinne. Die grössere oder geringere Schärfe der Rinnenränder, der Grad der Rauhigkeit des Rinnengrundes und die dabei auftretenden Strukturen zeigten bei vielen Stoffen eine typische Beschaffenheit. Auf Stoffen, die auch nach stundenlanger Einwirkung des Strahles unter den günstigsten experimentellen Bedingungen unangegriffen blieben, zeichnete sich der Teich durch eingeriebenes Quecksilber dunkel ab. Die Erosionserscheinungen auf den Pastillen waren die gleichen wie auf den Einzelkristallen, wenn gute Homogenität der Pastille erreicht war; andernfalls tritt ausser der gewöhnlichen Erosion auch Herausreissen kleiner Körner ein.

Die angewandte Apparatur ist in Fig. 3 skizziert. In den mit Schliffrand *R* versehenen gläsernen Stehzylinder *G* wurde die Düse *D* mit der Spritzrichtung genau senkrecht zur Schliffläche justiert und dann durch Einsiegeln befestigt. Auf dem Schliff wurde eine Messingplatte *P* mit federnden Holzklammern festgehalten; sie konnte mitsamt dem Träger *L* des Präparates in der zur Spritzrichtung senkrechten Ebene verschoben werden. Der Träger des Präparates gestattete von aussen sowohl eine Verschiebung senkrecht zur Schliffebene (Zylinder *C* läuft in der Hülse *S*) wie auch eine Drehung um eine senkrecht zur Spritzrichtung liegende Achse zu betätigen (Scharnier *N* am Winkel *E*,

Fig. 3.

Block *B*, Stange *T*). Eine Rille in der Messingplatte gestattete dem Quecksilber Abfluss. Alle Metallteile waren durch Schellaküberzug gegen Amalgamierung geschützt. Eine drehbare Blende *M* aus Blech, die neben der Düse in den Apparat eingeführt war, konnte den Quecksilberstrahl abfangen oder freigeben; sie gestattete, die Zeit der Bestrahlung auf den Bruchteil einer Sekunde genau zu definieren. Die Zeit wurde mit Stoppuhr oder Metronom gemessen.

b) Die quantitative Beurteilungsmethode der Erosionswirkung.

Einer quantitativen Messung der Erosionswirkung stellten sich grosse Schwierigkeiten in den Weg. Es erwies sich als unausführbar, die nach bestimmter Zeit wegerodierten Stoffmengen oder irgendeine

andere zur Beurteilung der Erosion geeignete Erscheinung auf einfache Weise zu messen. Man musste sich damit begnügen, die Zeiten zu vergleichen, in welchen sich bei verschiedenen Stoffen der gleiche, von blossem Auge unter dem Mikroskop nach bestimmten Kennzeichen zu beurteilende Effekt einstellte.

Bei allen Einfallswinkeln von 0° bis 90° war für den zeitlichen Verlauf der Erosionswirkung charakteristisch, dass zunächst am „oberen Ende“ des Teiches alsbald nach dem ersten Auftreten einer merklichen Aufrauhung der Oberfläche des Kristalles eine Rinne mit gut definierten Rändern gebildet wurde, deren Tiefe mit der Zeit erheblich zunahm, während sich die Breite verhältnismässig wenig änderte. Allmählich schritt die Rinnenbildung gegen die Schenkel und das untere Ende der Erosionsfigur fort, indem auch hierbei die Tiefe der Rinne schneller zunahm als die Breite. Erst nach sehr langer Dauer wurde die von der Erosionsfigur umschlossene „Insel“ durch Verbreiterung der Schenkel wegerodiert.

Der beschriebene zeitliche Verlauf der Erosionserscheinung ermöglichte es, zu einer zahlenmässigen Bestimmung der Erosionszeiten verschiedener Stoffe zunächst für Einfallswinkel von 45° bis 90° zu gelangen. Die Zeit, die erforderlich war, um etwa auf einem Viertel des gesamten Ovals der Erosionsfigur eine deutliche, mit scharfen Rändern versehene Rinne hervorzurufen, war innerhalb gewisser Grenzen für die angeführten Inzidenzen messbar und reproduzierbar. Die Tabelle 10 gibt ein beliebig herausgegriffenes Beispiel. Mit den darin angegebenen Zeiten wurden Erosionsfiguren erzeugt. Wenn eine der Figuren gerade die Ausbildung der Rinne im gewünschten Ausmasse zeigte, wurde die dabei angewandte Erosionszeit als die richtige angesehen; andernfalls wurde festgestellt, zwischen welchen der angewendeten Erosionszeiten die richtige liegen musste.

Die Abweichungen der Einzelbestimmungen vom Mittelwert erreichen bei nicht zu kleinen Erosionszeiten etwa 20%; bei Erosionszeiten von wenigen Sekunden verhalten sich die kleinsten zu den grössten Erosionszeiten wie 1 : 2.

Zu je flacheren Inzidenzwinkeln man übergeht, in desto kürzerer Zeit wird für denselben Stoff der charakteristische Effekt hervorgebracht. Die Variation des Einfallswinkels ist daher ein geeignetes Mittel, um bei Stoffen von sehr verschiedener Härte passende Erosionszeiten zu erzielen. Die Variation des Druckes versagt für diesen Zweck, da mit dem Drucke auch die Grösse der Erosionsfigur zunimmt und dadurch die Wirkung des wuchtigeren Strahles auf die Erosionsgeschwindigkeit ungefähr aufgehoben wird.

Tabelle 10.
Acetanilid. Düse 5.

Kristall Nr.	Bestrahlungszeiten in Sekunden	Zeit für $^1/_4$ Ausbildung der Rinne	Erosionszeit
	Inzidenz 88°		
1	20, 40, 60, 120	>40 <60	50
	30, 45, 60	~ 45	45
	30, 45, 60	~ 45	45
2	30, 40, 50, 60	~ 60	60
	40, 50, 60, 80	>50 <60	55
3	40, 50, 60, 80	>60 <80	70
	40, 60, 80	>60 <80	70
			Mittel: 56
	Inzidenz 70°		
1	5, 7, 10	~ 7	7
	5, 7, 10	~ 7	7
	5, 6, 7, 10	~ 7	7
	5, 6, 7, 10	~ 7	7
	3, 5, 8, 10	~ 8	8
	3, 5, 8, 10	~ 8	8
			Mittel: 7·3

Bei Inzidenzwinkeln unterhalb 45°, die nur bei den härtesten untersuchten Stoffen angewendet wurden, erfolgte das progressive Fortschreiten der Rinnenbildung entlang den Schenkeln der Erosionsfigur so langsam, dass zu einer anderen quantitativen Beurteilungsmethode übergegangen werden musste, um zahlenmässige Ergebnisse zu erhalten. Es wurde eine Kombination von Ritzmethode und Erosionsmethode benutzt: Ein Oberflächenstück des Kristalles von mehreren Quadratmillimetern wurde mit Hilfe des Ritzhärteprüfers mit Ritzern von 10 μ Breite in 60 μ Abstand bedeckt und nachher der Erosion unterworfen, bis die Erosionsfigur an der Stelle der intensivsten Einwirkung, nämlich dem „oberen Ende“, den Grund der quer hindurchlaufenden Ritzer eben verwischt hatte. Über die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gibt Tabelle 11 Auskunft.

Für die endgültigen Versuche wurden drei verschiedene Inzidenzen gewählt, nämlich 88°, 70° und 30°.

Um die Zahlenwerte der drei Versuchsreihen aufeinander beziehen zu können, wurden an einer Reihe von geeigneten Substanzen die Erosionszeiten jeweils für zwei oder alle drei Inzidenzen bestimmt und

Tabelle 11.
p-Amidophenol, 30°. Düse 29.

Kristall Nr.	Erosionszeiten in Sekunden	Richtige Erosionszeit	Mittel
1	30, 60, 90, 120	$>60 \quad <90$	75
	40, 50, 60	$>50 \quad <60$	55
2	40, 50, 60	$>50 \quad <60$	55
	40, 60	~ 60	60
			Mittel: 61

Umrechnungskoeffizienten ermittelt. Die Mittelwerte derselben betrugen für Düse 5:

Für einen Übergang von 88° auf 70° 7·2,
" " " " 88° " 30° 12·2.

Die Erosionszeiten für 88° werden also aus den bei 70° Einfallswinkel beobachteten Erosionszeiten durch Multiplikation mit 7·2 errechnet, aus den bei 30° beobachteten Erosionszeiten durch Multiplikation mit 12·2.

c) Vergleich der Erosionszeiten für Kristall und Pastille und Richtungsabhängigkeit der Erosionswirkung auf einem Einzelkristall.

Die Erosionszeiten der Pastillen sind durchweg etwas kleiner als diejenigen der Kristalle. Die Unterschiede sind aber so gering, dass die Pastillen für den vorliegenden Zweck zum Vergleich herangezogen werden konnten.

Eine Richtungsabhängigkeit der Erosionswirkung innerhalb einer bestimmten Kristalloberfläche konnte bei wiederholten darauf gerichteten Versuchen nicht festgestellt werden.

Tabelle 12.

Substanz	Pressdruck kg/qmm	Erosionszeit für	
		Kristall	Pastille
Naphthalin	5000	4·1	3·5
Borneol	2000	32	28
Benzophenon	5000	7·8	6·4
Zimtsäure	3000	50	43
Salol	7000	6·7	5·0
Azobenzol	3000	6·0	5·1
KJ	5000	866	860

d) Ergebnisse der Erosionsmethode für verschiedene Stoffe und Vergleich mit der Ritzhärteprüfung.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 nach chemischen Gesichtspunkten geordnet. Die Erosionszeiten sind alle auf (Düse 5 und) 88° Inzidenz umgerechnet.

Die Erosionszeiten variieren von 0·5 bis 10000 Sekunden. Die Untersuchungen mit dem Quecksilberstrahl konnten unter den gewählten Versuchsbedingungen bis zum Grade $1^1/_2$ der Mohsschen Härteskala mit Erfolg durchgeführt werden. Die höchste gemessene Erosionszeit zeigt *KCl*.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Ritzhärteprüfung mit denjenigen der Erosionsmethode ergibt sich, dass strenge Parallelität der Ritzhärten und Erosionszeiten keinesfalls vorhanden ist; angenähert ist sie bei weichen Stoffen festzustellen, jedoch fallen einzelne aus der Reihe; so ergeben Borneol und Kampfer, Körper, die durch hohe Plastizität ausgezeichnet sind, viel zu niedrige Ritzhärten, Körper, die durch *OH*-Gruppen gekennzeichnet sind (Resorcin, Alizarin, Diäthylaminophenol), viel zu hohe. Erosionszeiten oberhalb 1 Minute wurden fast nur an Stoffen mit Salzcharakter beobachtet. Bei ihnen ist die Divergenz von Ritzhärte und Erosionszeit grösser als bei weichen Stoffen ohne Salzcharakter. Halogensalze haben relativ kleine Ritzhärten und grosse Erosionszeiten; sie sind gleichzeitig wieder die plastischsten Salze.

III. Über die Beziehungen zwischen Härte und chemischer Konstitution.

Das Interesse an Härteuntersuchungen, die sich nicht auf natürlich vorkommende und technisch verwendete Stoffe beschränken, sondern alle festen Substanzen berücksichtigen, liegt vor allem in den nahen Beziehungen, die zwischen Härte und chemischem Bau zu erwarten sind. Dass solche Beziehungen existieren müssen, daran kann man nicht mehr zweifeln, nachdem die grundsätzliche Unterscheidung zwischen physikalischen und chemischen Erscheinungen aufgegeben worden ist und die gesamten Eigenschaften materieller Stoffe auf die gegenseitige Einwirkung der Atome zurückführbar erscheinen.

Wenn bis jetzt noch kaum versucht worden ist, Beziehungen zwischen Härte und Chemismus bei kristallisierter Materie aufzustellen und dadurch eine neue wichtige Brücke zwischen Chemie und Molekularphysik zu schlagen, so lag das wohl an der Einsicht, dass eine exakte Behandlung der Frage eine umfassende Kenntnis der Vorgänge

bei den Härteprüfungen und der Kristallstruktur bei den einzelnen Stoffen voraussetzen würde, von welcher wir noch weit entfernt sind.

Neuerdings ist es jedoch sehr wahrscheinlich gemacht worden, dass bereits eine summarische Behandlung des Problems Fruchtbares leisten kann[1]). Diese Auffassung ist durch das Ergebnis der vorliegenden Arbeit durchaus bestätigt worden, wie alsbald gezeigt werden soll.

Es wird hierbei die Auffassung zugrunde gelegt, dass die Härte eines Kristalles in entscheidender Weise von der Energie beeinflusst wird, die in den Richtungen minimaler Kohäsion zur Trennung benachbarter Massenebenen erforderlich ist. An dem Widerstand, den ein Kristall gegen eine bestimmte Art der unelastischen Deformation leistet, beteiligen sich mit ihren Anziehungskräften in erster Annäherung nur diejenigen benachbarten Atompaare, die bei dieser Deformation auseinandergerissen werden; und unter den geometrisch möglichen Deformationen des Gitters wird am leichtesten diejenige eintreten, der die schwächsten Atombindungen entgegenstehen. So verschieden auch die Arten der Beanspruchung sind, die für die Härte eines Stoffes bei der praktischen Verwendung und für die verschiedenen Härteprüfungsmethoden in Betracht kommen, so wird sich doch bei jedem Stoff immer derjenige Verletzungsmechanismus betätigen, der durch die Kristallstruktur bevorzugt ist. Dies dürfte der Grund dafür sein, warum die verschiedenartigsten Härteprüfungsverfahren in den meisten Fällen zu annähernd parallelen Ergebnissen führen.

Die Zurückführung der Härte auf die Energiebilanz einer Gittertrennung ist nahe verwandt mit der Auffassung, dass die Sublimationswärme eines Stoffes der Energie gleichzusetzen ist, die zur Trennung des Kristallgitters in die Dampfmoleküle erfordert wird. Die Analogie ist keine bloss formale, der mechanischen und der thermischen Überwindung der Kristallkohäsionskräfte sind tatsächlich wesentliche Züge gemeinsam. Kein leichtflüchtiger Stoff ist hart; die härtesten Stoffe gehören gleichzeitig alle zu den am schwersten verdampfbaren Stoffen, die wir kennen. Keineswegs aber lässt sich der Satz umkehren, denn ein Stoff kann schwerflüchtig und dabei sehr weich sein. Die Gittertrennung durch Sublimation ist viel weitergehend als die durch mechanische Verletzung. Kommt im Gitter nur eine einzige Fläche geringer Kohäsion vor, die von keiner anderen geschnitten wird, so muss der Kristall weich, aber schwerflüchtig sein. Auf diesen Typus, dessen extremster Fall im

[1]) A. Reis, Zur Kenntnis der Kristallgitter, Zeitschr. f. Physik **1**, 204 (1920); **2**, 57 (1920).

Graphit verwirklicht ist, wurde schon öfter hingewiesen. Der zweite Fall schwerflüchtiger und dabei weicher Stoffe ergibt sich bei hohem Molekulargewicht und sehr schwachen Restaffinitäten zwischen den Molekülen; so nimmt in homologen Reihen mit zunehmendem Molekulargewicht die molare Sublimationswärme zu und die Flüchtigkeit ab, während die Härte nicht zunimmt.

Ganz ähnlich wie zur Flüchtigkeit führen von der Härte auch Beziehungen zur Löslichkeit und zur chemischen Angreifbarkeit fester Stoffe. Harte Stoffe (etwa von Kalkspathärte aufwärts) werden von keinem Lösungsmittel ohne tiefgreifende chemische Veränderung mehr als spurenweise aufgenommen. Sehr harte Stoffe (etwa von Quarzhärte aufwärts) zeigen auffallend häufig spezifische Verzögerungen bei chemischen Reaktionen bei nicht zu hohen Temperaturen; auch für Reaktionen, die beträchtlichen chemischen Affinitäten entsprechen, können die Verzögerungen ungeheure Beträge erreichen und einer praktisch vollständigen Unangreifbarkeit gleichkommen. Hierbei wird nur an solche chemische Vorgänge gedacht, bei denen die Verzögerung nicht auf Oberflächenschutz durch andere chemische Substanzen beruht, sondern — wie die Härte — unmittelbar durch die Engmaschigkeit des Atomgitters verursacht wird. Aus diesem Grunde sind Diamant, Karborund und die härtesten Oxyde bei mässigen Temperaturen für die meisten chemischen Agentien unangreifbar. Wie bei der Flüchtigkeit lässt sich bei der Löslichkeit der Satz nicht umkehren; schwerlösliche Stoffe können auch weich sein.

Wie die Kenntnis der Vorgänge bei unelastischen Deformationen noch ganz ungenügend ist, so wissen wir auch über den Gitterbau der meisten Kristalle im einzelnen noch zu wenig, um zu genaueren Schlüssen über die Beziehungen zwischen Härte und chemischem Bau fester Stoffe zu gelangen.

Ein Bild in grossen Zügen lässt sich indessen gewinnen, wenn man über Kristallgitter eine summarische Betrachtung anstellt, welche ihr Augenmerk auf die Stärke und auf die räumliche Verteilung der in den Gittern enthaltenen Bindungen richtet. Eine Einteilung der Kristallgitter nach diesen Gesichtspunkten ist von A. Reis[1]) gegeben worden.

Danach hat man zu unterscheiden: Atomgitter (einatomige Elemente), Ionengitter (Salze) und Molekülgitter (chemische Verbindungen ohne Salzcharakter und Elemente mit mehratomigen Molekülen).

[1]) A. Reis, Die chemische Deutung der Kristallgitter. Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 412 (1920).

Die genaue Strukturermittlung an Kristallen nach röntgenographischen und anderen Methoden ist bisher ausschliesslich auf Atomgitter und Ionengitter beschränkt geblieben; die dort gewonnenen Ergebnisse dürfen nicht, wie dies vielfach geschehen ist, ohne weiteres auf Stoffe übertragen werden, deren Gitter nicht zu den gleichen Klassen, sondern zu den Molekülgittern gehören. Die Unterscheidung der Gitterarten hat die Erkennung vieler Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischem Bau der Stoffe ermöglicht, die vorher nicht überblickt werden konnten. Auch für die Aufstellung von Beziehungen zwischen Härte und chemischer Konstitution müssen wir die Klassifizierung der Gitterarten zugrunde legen.

Die einzige Gitterart, für die wir eine einigermassen ausgearbeitete Theorie besitzen, sind die Atomionengitter. Unter vereinfachenden Annahmen ist es M. Born[1]) gelungen, eine Theorie aufzustellen, welche erlaubt, viele physikalische Eigenschaften der Kristalle aus den Ladungen und Abständen der Atome mit mehr oder minder guter Annäherung zu berechnen. Die Kohäsion des Gitters wird ausschliesslich auf die elektrostatische Anziehung der Ionen zurückgeführt. Die „Gitterenergie“ (d. h. die Trennungsenergie des Gitters in die Ionen) ist nach Born um so grösser, je höher die elektrischen Ladungen und je kleiner die Abstände benachbarter Ionen werden. Typische Atomionengitter sind die Halogenide der Alkalien und der Erdalkalien[2]). Sie verhalten sich sehr nahezu so, als ob sie aus elektrisch geladenen, schwer kompressiblen Kugeln beständen. Weitgehende Analogie mit den genannten Stoffen zeigen noch einige Oxyde und Sulfide von stark unedlen Leicht- und Schwermetallen[3]). Allen hierher gehörigen Kristallen ist sehr hohe Symmetrie eigen; sie gehören den höchstsymmetrischen Klassen des regulären Systems an. Sie sind ausnahmslos schwerflüchtig und zwar um so mehr, je höhere Gitterenergie sie besitzen[4]). Bei diesen Stoffen ist auch für die Härte Parallelismus mit der Gitterenergie zu erwarten; denn alle Bindungen zwischen unmittelbar benachbarten Atomen sind gleich fest, und ihrer Festigkeit müssen sowohl Härte als Gitterenergie parallel gehen.

[1]) M. Born, Verh. d. d. Physik. Ges. 1919, S. 533.

[2]) Röntgenographische Strukturermittlung und Anwendung der Bornschen Theorie liegt vor für die Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide der Alkalimetalle und für Flussspat.

[3]) Röntgenographische Strukturermittlung für Cu_2O, MgO, ZnS (Zinkblende), PbS. (Für Al_2O_3 und Fe_2O_3 scheint die Nachprüfung der Strukturangabe geboten.) Die Bornsche Theorie wurde auf Zinkblende angewendet.

[4]) A. Reis, Zeitschr. f. Physik 1, 294 (1920).

Die zahlreichen Halogenide, Oxyde und Sulfide von Metallen, insbesondere Schwermetallen, die niedere Symmetrie besitzen, weichen in ihrem Bau jedenfalls erheblich von den Voraussetzungen der einfachen Atomionengittertheorie ab; es ist bezeichnend, dass unter ihnen auch leichtflüchtige Stoffe vorkommen. Nähere Aussagen über den Bau dieser Kristalle lassen sich augenblicklich noch nicht machen. Über die Abhängigkeit zwischen Härte und chemischem Bau lässt sich hier nichts voraussagen ausser der altbekannten Regelmässigkeit, dass die Härte mit der Kompaktheit (vgl. S. 311) wächst.

Bei Ionengittern, in denen ein Ion oder beide aus elektrisch geladenen Atomgruppen bestehen (Radikalionengitter), sind Ladungen und Schwerpunktsabstände der Ionen nicht mehr ausreichend, um die Gittereigenschaften zu definieren; die Struktur der Ionen übt einen Einfluss aus, den wir noch nicht in Rechnung zu stellen imstande sind. Dass allgemein bei Salzen von analoger chemischer Zusammensetzung die Härte mit steigendem Molekularvolumen abnimmt, ist schon wiederholt betont worden (vgl. S. 311). Für isomorphe Salze gilt diese Regel streng, für nicht isomorphe in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle. Salze, deren Härte 5 (nach Mohs) übersteigt, enthalten so gut wie ausnahmslos Säuren, die stark zur Bildung von Polysäuren hinneigen (Kieselsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Niobsäure, Tantalsäure, Phosphorsäure, Arsensäure). Es liegt nahe zu vermuten, dass in den Gittern dieser harten Salze die räumliche Verteilung der Bindungen anders beschaffen ist als in den übrigen Salzen. Für gewöhnliche Radikalionengitter liegen in einigen Fällen, z. B. beim Kalkspat, genaue röntgenographische Strukturermittlungen vor. Darnach werden Ionen gleicher Ladung durch die entgegengesetzt geladenen völlig getrennt; die gegenseitige Bindung von Anion und Kation vermittelt den Zusammenhalt des Gitters und ist auch für die Härte massgebend. Bei den Salzen der Polysäuren, z. B. der Kieselsäure, wäre aber auch ein solcher Aufbau möglich, dass in den Gittern unbegrenzte Ketten, aus *Si*- und *O*-Atomen abwechselnd gebildet, ein Netzwerk ausmachen, in dessen Maschen einatomige Kationen von relativ grossem Atomvolumen stecken („Wabengitter")[1]. Ein solches Gitter würde keine einzelnen Anionen mehr enthalten, sondern ein Anionengitter, dessen Festigkeit durchweg auf der Stärke der *Si*-*O*-Bindung beruhte, deren grosser Betrag sich ja auch in der hohen Härte des Quarzes (Härte 7) äussert. Die Festigkeit des

[1] A. Reis, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 416 (1920).

gesamten Gitters wäre unabhängig von der Stärke der Bindung zwischen Anion und Kation und müsste gegenüber den Salzgittern vom Typus des Kalkspates an Härte sehr überlegen sein, da bei letzterem die Stärke der Bindung zwischen Ca-Ion und CO_3-Ion die Festigkeit des Gitters bestimmt, während die (viel stärkere) Bindung $C—O$ im Innern des CO_3-Ions darauf gar keinen Einfluss hat. Die weitere Nachprüfung dieser hypothetischen Auffassung liegt indessen ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit. Die Strukturermittlung harter Silikate aus Röntgenogrammen ist bis jetzt nicht gelungen. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Weichheit mancher Silikate, z. B. der Glimmerarten, kein Beweis gegen die vorgebrachte Ansicht ist: denn diese Stoffe sind wegen ihrer vorzüglichen Spaltbarkeit nach einer Richtung zu den Kristallgittern vom Graphittypus zu rechnen, bei denen sehr fest gefügte „wabenartig“ gebaute Massenebenen mit sehr schwachen Bindungen aneinandergeknüpt sind. Natürlich kann es auch Silikate geben, die gewöhnliche Ionengitter bilden; zweifellos ist dies bei den stark wasserhaltigen Silikaten der Fall.

Im folgenden soll nun für die bisher genannten Gitterarten eine Reihe von Beispielen angeführt werden, teils aus den Ergebnissen der eigenen Ritzversuche, teils auf Grund von mineralogischen Härteangaben.

Die Ergebnisse der Ritzhärtebestimmungen an Halogensalzen sind in Tabelle 13 angeführt. Zunächst zeigt sich, dass die fünf untersuchten Halogenide des Natriums und des Kaliums eine einheitliche Gruppe bilden, in der die Härte eine eindeutige Funktion der Atomabstände ist. Die NH_4-Halogenide, die den Kaliumhalogeniden an Ionenvolumen fast gleich sind, zeigen eine auffallend kleine Ritzhärte. Bedeutend grösser ist sie wiederum bei $N(CH_3)_4J$ (trotz hohen Ionenvolumens); es hat den Anschein, als ob auf das Jodion ausser der elektrischen Ladung des ganzen Kations auch die Methylwasserstoffe anziehend wirken.

Bei den Silberhalogeniden ist der verschwindende Unterschied der Ritzhärten bei beträchtlichem Unterschied der Atomvolumina auffallend.

Die Halogenide der zweiwertigen Metalle sind entsprechend ihrer höheren Gitterenergie bei gleichem mittleren Atomvolumen bedeutend härter als die der einwertigen Metalle. PbF_2 und $PbCl_2$ reihen sich entsprechend ihrem mittleren Ionenvolumen annähernd hinter CaF_2 an, dessen Atomvolumen 8 ist. Dagegen fallen $HgCl_2$ und HgJ_2 nach ihrer geringen Ritzhärte ebenso aus der Reihe der „wahren Salze“ vom Typus MX_2 heraus wie nach ihrer hohen Flüchtigkeit und ihrem

abnormen Verhalten in bezug auf die Ionenbildung in Lösungen. Mit den Silberhalogeniden haben sie das Fehlen der normalen Härtedifferenz zwischen Chlorid und Jodid gemeinsam. Die Ritzhärte des $HgCl$ ist merklich höher als die der Mercurihalogenide. Auch dieser Umstand, der nicht der Regel entspricht, dass bei Ionengittern die Härte mit steigender Ionenladung stark zunimmt, weist auf die abnorme Natur der Mercurihalogenide hin.

Tabelle 13.
Metallhalogenide.

Formel	Kristall-system	Spaltbarkeit	Schmelz-punkt in Grad (Cels.)	Flüchtig-keit	Mittl. Ionen-vol. in ccm	Ab-stände	Eigene Ergeb-nisse in g. Ritz-härte
$NaCl$	reg.	(100) sehr vollk.	813	schwer flüchtig	13·5	2·75	3·5
$NaBr$	„	(100) vollk.	733	„	17	—	2·0
KCl	„	(100) „	790	„	19	3·15	2·0
KBr	„	(100) „	703	„	22	3·3	1·8
KJ	„	(100) „	685	„	26·5	3·55	1·3
NH_4Cl	„	(100) zieml. vollk.	—	zersetzlich	17·5	—	1·6
NH_4Br	„ (?)	(100) unvollk.	—	„	20·5	—	1·0
NH_4J	„ „	(100) vollk.	—	„	29	—	0·5
$N(CH_3)_4J$	tetrag.	(100) u. (001) vollk.	—	—	56	—	1·9
$AgCl$	reg.	?	452	—	13	—	2·0
AgJ	hex.	(0001) vollk.	530	—	21	—	2·1
$HgCl_2$	rhomb.	(001) „	277	leicht flüchtig	17	—	2·0
HgJ_2	tetrag.	(001) sehr vollk.	253	schwerer flüchtig	24	—	2·0
$HgCl$	„	(111) zieml. vollk.	—	noch schw. flüchtig	16·5	—	2·6
PbF_2	?	?	leicht schmelzb.	—	10	—	9·2
$PbCl_2$	rhomb.	(001) vollk.	485	—	16	—	6·9

Die Ionentrennungsenergie ist für $NaCl$ 182 kg cal. pro Mol.
„ $NaBr$ 171 „ „ „ „
„ KCl 163 „ „ „ „
„ KBr 155 „ „ „ „
„ KJ 144 „ „ „ „

Die drei in Tabelle 14 angeführten Oxyde vom Typus *MeO* zeigen die erwartete Abnahme der Härte mit zunehmendem Atomvolumen. Das Gleiche gilt für die Sesquioxyde des *Al* und *Fe*, die zu den härtesten Atomionengittern überhaupt zählen; das mittlere Atomvolumen des Korund ist eines der kleinsten, das man in der Chemie überhaupt kennt. Die Oxyde vom Typus MeO_2 verhalten sich in ihrer Härte ungefähr so, wie nach ihrer Raumerfüllung zu erwarten ist. Die

Tabelle 14.
Oxyde.

Name	Formel	Kristall-system	Spaltbarkeit	Mittlere Atomvol. in ccm	Härte (Mohs)	Bemer-kungen
Periklas	MgO	reg.	vollk.	5·5	6	
Bunsenit . . .	NiO	„	(?)	6	5·5	
Zinkit.	ZnO	hex.	recht vollk.	7·5	4·5	
Cuprit	Cu_2O	reg.	zieml. „	8	3·5—4	
Korund	Al_2O_3	hex.	keine	5	9	isomorph
Eisenglanz. . .	Fe_2O_3	„	„	6	5·5—6·5	isomorph
Zinnstein . . .	SnO_2	tetra.	unvollk.	7	6—7	
Quarz	SiO_2	hex.	keine	7	7	
Plattnerit . . .	PbO_2	tetra.	(?)	9	5—5·5	
Polianit. . . .	MnO_2	„	vollk.	12	6—6·5	
Rutil	TiO_2	„	„	12	6—6·5	
Anatas	TiO_2	„	„	12·5	5·5—6	
Brookit	TiO_2	rhomb.	„	12·5	5·5—6	
Chrysoberyll. .	$BeO \cdot Al_2O_3$	„	deutlich	5	8·5	
Spinell	$MgO \cdot Al_2O_3$	reg.	keine	5·4	8	
Zinkspinell . .	$ZnO \cdot Al_2O_3$	„	vollk.	6	8	
Magnetit . . .	$FeO \cdot Fe_2O_3$	„	keine	6·5	5·5—6·5	

Spinelle haben nach Bragg ein Gitter, das man als einfachsten Typus eines „Wabengitters" ansprechen kann. Ihre Härte ist dementsprechend sehr gross. Sie ändert sich in der zu erwartenden Weise mit der Raumerfüllung.

Die Sulfide vom Typus *MeS* und Me_2S in Tabelle 15 sind ebenfalls Atomionengitter. Ihre Härte ändert sich in jeder Reihe, deren Glieder kristallographisch vergleichbar sind, mit der Raumerfüllung in der erwarteten Weise. Die bekannten Sulfide MeS_2 hingegen enthalten

Tabelle 15.
Sulfide.

Name	Formel	Kristall-system	Spaltbarkeit	Schmelz-punkt in Grad	Mittlere Ionenvol. in ccm	Härte Mohs
Zinnober	HgS	trig.	(211) vollk.	—	8·5	3·5
Alabandin	MnS	reg.	(100) „	—	11	3·5—4
Zinkblende	ZnS	„	(110) „	1049	12	3·5—4
Millerit.	NiS	trigon.	vollk.	—	14·5	2·5—2
Greenokit	CdS	hex.	(1010) vollk.	Weissglut	15	3—3·5
Bleiglanz	PbS	reg.	(100) sehr „	Rotglut	15·5	2·5
Chalkosin	Cu_2S	rhomb.	—	—	14	2·5—3
Silberglanz	Ag_2S	reg.	—	825	17·5	2—2·5
Pyrit.	FeS_2	reg.	sehr vollk.	—	12	6—6·5
Markasit	FeS_2	rhomb.	undeutlich	—	12	6—6·5
Hauerit	MnS_2	reg.	zieml. vollk.	—	17	4
Molybdänglanz . .	MoS_2	hex.	höchst „	—	17	1—1·5

Tabelle 16.
Karbonate.

Name	Formel	Kristall-system	Spaltbarkeit	Mittlere Ionenvol. in ccm	Härte Mohs	Bemer-kungen
Magnesit	$MgCO_3$	rhombo.	sehr vollk.	14	4—4·5	
Zinkspat	$ZnCO_3$	ëdr.	vorhanden	14·5	5	isomorphe Reihe
Siderit	$FeCO_3$	„	sehr vollk.	15·5	3·5—4·5	
Manganspat . . .	$MnCO_3$	„	vorhanden	16·5	3·5—4·5	
Kalkspat	$CaCO_3$	„	sehr vollk.	18·5	3	
Aragonit	$CaCO_3$	rhomb.	deutlich	16·5	3·0—4	isomorphe Reihe
Strontianit	$SrCO_3$	„	unvollk.	20	3·5	
Cerussit	$PbCO_3$	„	deutlich	20·5	3—3·5	
Witherit	$BaCO_3$	„	deutlich	23	3—3·5	

nicht S-Ionen, sondern S_2-Ionen[1] (die negativ zweiwertig sind wie O_2 in den Peroxyden); sie haben daher Radikalionengitter. Die Härteunterschiede folgen in normaler Weise der Raumerfüllung. Die Weichheit des nach einer Richtung sehr vollkommen spaltbaren MeS_2 entspricht den früher gemachten Ausführungen über den Graphittypus.

[1] P. Pfeiffer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **92**, 376 (1915).

Über Karbonate liegen zahlreiche mineralogische Bestimmungen vor. In jeder der beiden isomorphen Reihen, die in der Tabelle 16 angeführt sind, nimmt die Härte mit wachsendem mittleren Ionvolumen ab.

Die Ritzversuche an Salzen anorganischer Sauerstoffsäuren (vgl. Tabelle 7) zeigen den überwiegenden Einfluss der Ionenwertigkeiten. Salze mit zwei einwertigen Ionen haben Ritzhärten zwischen etwa 3 und $4^1/_2$, diejenigen mit einem einwertigen und einem zweiwertigen Ion haben etwa 7—9.

Über Komplexsalze sind zu wenig Härtebestimmungen bekannt, um genauere Schlüsse ziehen zu können. Nur über kristallwasserhaltige Salze sind in der Mineralogie reichere Erfahrungen gesammelt worden. Salze aus zweiwertigen Ionen, die so viel Kristallwasser enthalten, dass Kationen und Anionen überall durch H_2O getrennt sind, haben in den allermeisten Fällen die Härte 2—2·5 die für die Bindungsfestigkeit der H_2O-Moleküle an zweiwertigen Ionen charakteristisch ist. (Die Härte des Eises ist nach Tschermak = 1·5.) Aber auch ein geringer Gehalt an H_2O, das sich trennend zwischen die Ionen schiebt, wirkt härtemindernd, wie der Vergleich wasserhaltiger und wasserfreier Salze in sehr vielen Fällen lehrt (z. B. Gips 1·5—2 gegen Anhydrit 3—3·5; Hydrosilikate, Härte meist unter 5, gewöhnlich etwa 3, gegen wasserfreie Silikate, Härte 5—7). Dagegen ist das Vorkommen von OH-Gruppen mit der Erreichung hoher Härtegrade durchaus verträglich (z. B. Diaspor, $AlO(OH)$, Härte 6)[1].

Auf Salze organischer Säuren und Basen, für die bei nicht zu grossen Ionen die gleichen Regeln gelten wie für anorganische Salze, wird später noch einzugehen sein (vgl. Tabelle 7, S. 331—332).

Chemische Verbindungen ohne Salzcharakter können natürlich kein Ionengitter bilden. In einigen wenigen Fällen bilden sie Atomgitter; bekannt ist dies z. B. vom Karborund CSi, dessen Gitter dem Diamantgitter ähnlich ist und der entsprechend auch sehr hohe Härte zeigt. Die ganz überwiegende Mehrzahl der genannten Verbindungen

[1] Die neuen Kompressibilitätsmessungen von Madelung und Fuchs gestatten für eine grössere Zahl von anorganischen Stoffen einfacher Zusammensetzung den Vergleich zwischen der Kombressibilität und der nach Mohs bestimmten Härte durchzuführen. Ordnet man die Stoffe nach zunehmender Kompressibilität, so erhält man eine Reihe, in der die Härte in den allermeisten Fällen entsprechend abnimmt. Auffallende Ausnahmen sind nur einerseits Quarz und einige Silikate, die im Vergleich zu ihrer ziemlich hohen Kompressibilität viel zu hart sind, andererseits Antimonglanz, der etwas zu weich ist. Ganz aus der Reihe fallen auch die Schwermetalle, die schwer kompressibel und dabei in reinem Zustande ziemlich weich sind [Ann. d. Physik **65**, 289 (1921)].

bildet Molekülgitter, in denen die Moleküle des Stoffes, wie sie in Gasen und Flüssigkeiten vorkommen, nebeneinandergereiht sind. Die Atome zweier verschiedener Moleküle haben in diesen Gittern immer grössere Abstände als die Atome innerhalb desselben Moleküls, die durch starke chemische Bindungen verknüpft sind. Dementsprechend sind die Attraktionskräfte von Molekül zu Molekül schwach im Vergleich zu denjenigen innerhalb eines Moleküls. Dies kommt in zahlreichen Eigenschaften der Molekülgitter zum Ausdruck. Diese besitzen z. B. sehr hohe Kompressibilitäten und Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu denen der Atomgitter und Ionengitter. Auch die Härte der Stoffe mit Molekülgittern ist dementsprechend eine sehr geringe; sie gehören zu den weichen und weichsten Stoffen. Umgekehrt haben sehr weiche Stoffe, soweit sie nicht dem oben geschilderten Graphittypus in seinen extremsten Vertretern angehören, durchweg Molekülgitter. Nur für einige Typen chemischer Verbindungen übertreffen die Molekülgitter den Härtegrad 2 (nach Mohs); den Härtegrad 3 erreichen sie in keinem einzigen Falle.

Zu den weichsten aller untersuchten Substanzen gehören die Kohlenwasserstoffe [1]). Ihre Ritzhärte steigt nur bei Acenaphten und Triphenylbenzol merklich über 1·0. Die aliphatischen sind weicher als die aromatischen, deren Härte nicht unter 0·7 herabsteigt. Die Weichheit der Kohlenwasserstoffe und der Unterschied zwischen den aliphatischen und aromatischen Vertretern entspricht vollkommen den bekannten Vorstellungen über die Restaffinitäten dieser beiden Typen chemischer Verbindungen.

Ein Substituent an langer Kette macht für den Zusammenhalt des Gitters praktisch sehr wenig aus, weil fast überall ebenso CH_2-Gruppen benachbarter Moleküle einander gegenüberstehen wie in den Kohlenwasserstoffen selbst.

Organische Halogenverbindungen sind ein wenig härter als Kohlenwasserstoffe. Es ist Wert darauf gelegt worden, sowohl solche Verbindungen zu untersuchen, in denen aller Wasserstoff durch Halogen ersetzt ist als auch solche, die neben Halogen auch noch eine erhebliche Anzahl Wasserstoffatome enthalten. Es erscheint jedoch verfrüht, aus den Ergebnissen weitere Schlüsse abzuleiten.

Substituenten, die ebenfalls nur geringe Erhöhung der Härte hervorrufen, sind die NO_2- und die NH_2-Gruppen. Ebenso sind Oxime, Aldehyde und Ketone weich, falls nicht andere wirksame Substituenten im Molekül enthalten sind.

[1]) Für das folgende vgl. die Tabelle 7.

Eine beträchtliche Vergrösserung der Härte bewirkt die *OH*-Gruppe. Stoffe, die zahlreiche *OH*-Gruppen im Molekül enthalten, gehören zu den härtesten Molekülgittern, die wir kennen. Beispiele dafür sind: Terpinhydrat, Mannit, Inosit, Erythrit, Querzit, Chinasäure, Rohrzucker und Milchzucker. Auch die Phenole sind verhältnismässig hart (besonders Resorzin, Alizarin).

Die starke Wirkung der *OH*-Gruppe geht durch Verätherung fast völlig verloren. Die untersuchten Phenoläther erwiesen sich als recht weich, und die Äther von aliphatischen Hydroxylverbindungen werden voraussichtlich noch weicher sein.

Wie die *OH*-Gruppe, so bewirkt auch die *CN*-Gruppe eine kräftige Erhöhung der Härte, wie die beiden in der Tabelle angeführten Beispiele beweisen.

Auch die *COOH*-Gruppe gehört zu den stark härteerhöhenden Substituenten, wie sich vor allem an der Oxalsäure zeigt. Als besonders wirksam erweist sich die Kombination von *OH*- und *COOH*-Gruppen: Die Weinsäure ist die härteste organische Verbindung ohne Salzcharakter, die bisher nachgewiesen worden ist.

Von den untersuchten Säureanhydriden, Säureestern und Säureamiden sind die meisten recht weich.

Salze organischer Säuren mit kleinen Anionen schliessen sich in ihrer Härte den anorganischen Salzen an; je grösser das Anion, desto mehr sinkt die Härte, und die Salze der Fettsäuren mit hoher Kohlenwasserstoffzahl sind ebenso weich, wie die Paraffinkohlenwasserstoffe. Die Gitter dieser Salze werden nicht mehr durch die elektrischen Ladungen der Ionen zusammengehalten, sondern sie sind Kohlenwasserstoffgitter (Molekülgitter), in denen nur in grossen Abständen Paare von elektrischen Ladungen auftreten.

Salze mehrbasischer Säuren sind bedeutend härter als die einbasischer.

Ein Vergleich zwischen den organischen Säuren und ihren Salzen zeigt, dass die Säuren weitaus weicher sind. Wir müssen daraus schliessen, dass sie keine Ionengitter bilden wie die Salze, sondern Molekülgitter. Das Wasserstoffion tritt also im Gitter nicht als gleichwertiges Ion auf, das ein anderes Kation als Gitterbestandteil ersetzen könnte. Es entspricht dies vollkommen den Schlüssen, die für die Halogenwasserstoffe aus der geringen Verdampfungswärme und aus dem grossen Molekularvolumen gezogen worden sind[1]).

[1]) A. Reis, Zeitschr. f. Physik **1**, 299 (1920).

Dagegen bestätigt die Härteuntersuchung den Salzcharakter von Stoffen wie Glycocoll, Asparagin, Naphtionsäure, Sulfanilsäure, der auf Grund elektrochemischer und rein chemischer Überlegungen diesen Stoffen zugesprochen worden ist[1]). Die Härte dieser Stoffe entspricht derjenigen von Salzen.

Die dargelegten Beziehungen zwischen Härte und chemischem Bau sind teils auf Grund der eigenen Ritzhärteuntersuchungen, teils auf Grund der mineralogischen Härtebestimmungen abgeleitet worden. Die Beurteilung aus den Erosionszeiten würde zu ähnlichen Ergebnissen führen. Die wenigen Fälle starker Abweichungen zwischen den beiden Methoden werden zum Teil auf die Verschiedenheit der mechanischen Vorgänge zurückzuführen sein und bedürfen zu ihrer endgültigen Aufklärung weiterer experimenteller Erfahrungen.

Wir können jedenfalls den Nachweis als erbracht ansehen, dass die nach den angewandten Methoden bestimmte Härte ein annäherndes Mass der gegenseitigen Anziehung der Kristallbaugruppen (Atome, Ionen oder Moleküle) ist. Wenn dies wirklich der Fall ist, dann müssen auch die Anziehungskräfte, die im flüssigen und gasförmigen Zustand auftreten (van der Waalsche Kohäsionskräfte), um so grösser sein, je härtere Kristalle der betreffende Stoff bildet. Die Probleme der Zustandsgleichung erscheinen noch nicht genügend geklärt, um im einzelnen hierauf einzugehen. Dass jedoch der geforderte Zusammenhang tatsächlich vorhanden ist, zeigt sich einerseits darin, dass die härteerhöhenden Substituenten (*OH*-, *COOH*-, *CN*-Gruppe) gleichzeitig für die Assoziation im flüssigen Zustande am wirksamsten sind, andererseits in den besprochenen Beziehungen zwischen der Härte und der Sublimationswärme, die ja von der Verdampfungswärme des flüssigen Stoffes meist verhältnismässig wenig abweicht.

Zusammenfassung.

1. Die Ritzhärtebestimmung nach Martens wurde auf etwa 170 chemische Substanzen aller Körperklassen ausgedehnt und bis zu sehr weichen Stoffen herab (bei denen etwa 1 g Belastung 10 μ Ritzbreite bewirkte) als brauchbar befunden.

2. Versuche über das gegenseitige Ritzen der Kristalle von Hand wurde für etwa 90 Stoffe der verschiedensten Art durchgeführt und zeigten in ganz grossen Zügen Übereinstimmung mit dem Gang der Ritzhärten.

[1]) G. Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 323 (1894); P. Pfeiffer, Die Naturwissenschaften, Heft 50, 1920, S. 987.

3. Die erodierende Wirkung bewegter Flüssigkeiten auf feste Flächen wurde zum ersten Male experimentell untersucht. Es gelang, die Erosionswirkung von Quecksilberstrahlen, die aus engen Düsen ausgespritzt wurden, reproduzierbar zu gestalten und in der Zeit, die zur Erreichung einer bestimmten Wirkung erforderlich ist, eine zahlenmässige Angabe für den Erosionswiderstand eines festen Stoffes zu gewinnen.

4. Ritzhärten und Erosionszeiten gehen bei der überwiegenden Mehrzahl der Stoffe angenähert parallel, die Zahlenwerte der Erosionszeiten wachsen in bedeutend stärkerem Masse als die Ritzhärten.

5. Die Abhängigkeit der Ritzhärte von der Wahl der Kristallfläche und der Ritzrichtung wurde bestätigt. Bei der Erosion konnte eine entsprechende Abhängigkeit nicht gefunden werden.

6. Der Zusammenhang zwischen Härte, Kristallbau und chemischem Bau der Stoffe wurde unter Einbeziehung aller Arten chemischer Stoffe untersucht. Auf Grund der Klassifizierung der Kristallgitter nach Stärke und räumlicher Verteilung der Anziehungskräfte zwischen den Atomen ergeben sich übersichtliche Zusammenhänge. Bei denjenigen Salzen, deren Gitter durch die elektrostatische Anziehung der Ionen zusammengehalten werden, sind im wesentlichen die Ladungen und Abstände der Ionen für die Härte massgebend. Bei chemischen Verbindungen ohne Salzcharakter geht die Härte der Stärke der Restaffinitäten parallel, mit denen die Moleküle noch nach aussen zu wirken vermögen. Genau den chemischen Erfahrungen entsprechend sind die Restaffinitäten am kleinsten bei den Kohlenwasserstoffen und wachsen am stärksten durch den Einfluss der Hydroxyl-, Carboxyl- und Cyangruppen, — ebenso wie die Neigung zur Assoziation im flüssigen Zustande.

7. Über die Härte von Mischkristallen wurden einige Versuche angestellt, welche die bekannte Erfahrung bestätigen, dass das Gemisch härter ist als dem Mittel aus den Komponenten entspricht, unter Umständen auch härter als die härtere Komponente.

8. Über das Zusammenschweissen fester Pulver durch Druck zu homogenen Pastillen und über den Vergleich zwischen der Härte von Pastillen und Kristallen des gleichen Stoffes wurden Untersuchungen durchgeführt. Die Härte der homogenen Pastille reicht sehr nahe an diejenige des kristallisierten Stoffes heran.

9. Über die Züchtung von grossen, wohlausgebildeten Kristallen wurden zahlreiche Erfahrungen gesammelt. Die Neigung der Stoffe, grosse Kristallindividuen zu bilden, ist bis zu gewissem Grade als

Funktion des chemischen Baues der Stoffe anzusehen und geht vielfach der Ritzhärte parallel.

Bei der Durchführung vorliegender Arbeit wurden wir durch Überlassung von Apparaturen und Materialien unterstützt von den Herrn Professor Dr. H. Franzen, Professor Dr. Grün (Aussig), Professor Dr. K. Hess, Professor Dr. W. Paulcke, Professor Dr. M. Schwarzmann. Diesen Herrn sowie auch der Schichauwerft (Elbing) und der B.A.S.F. sagen wir auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank.

Die Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe ausgeführt. Dem Direktor dieses Institutes Herrn Professor Dr. G. Bredig, sagen wir für sein förderndes Wohlwollen unsern lebhaftesten Dank.

Der Abschluss der Arbeit erfolgte Ende 1920. Auf spätere Veröffentlichungen ist nur ausnahmsweise Bezug genommen.

Über Michaels „Additions- und Abspaltungsregel".

Ein Versuch zur Erklärung.

Von

L. Smith[1].

(Eingegangen am 28. 7. 22.)

In einer in dieser Zeitschrift[2]) veröffentlichten Arbeit habe ich die folgenden Reaktionssysteme in bezug auf die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeiten mit der Temperatur untersucht:

Abspaltungssysteme (A) Additionssysteme (B)

$$CH_2OH.CHOH.CH_2Cl + \overline{OH} \rightleftarrows CH_2OH.\underset{\diagdown\, O\, \diagup}{CH.CH_2} + H_2O + \overline{Cl} \quad \text{(I)}$$

$$CH_2OH.CHCl.CH_2OH + \overline{OH} \rightleftarrows CH_2OH.\underset{\diagdown\, O\, \diagup}{CH.CH_2} + H_2O + \overline{Cl}. \quad \text{(II)}$$

Das Gleichgewicht ist stark nach rechts verschoben, und die Reaktionen A repräsentieren nach bimolekularem Schema verlaufende Prozesse, für welche die Geschwindigkeitskoeffizienten gemessen worden sind. Die B-Systeme sind eine Zusammenfassung von zwei Reaktionen:

$$H_2O \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overline{OH} \quad \text{(a)}$$

$$\overset{+}{H}\overset{-}{Cl} + CH_2OH.\underset{\diagdown\, O\, \diagup}{CH.CH_2} = \alpha\text{- oder } \beta\text{-Chlorhydrin.} \quad \text{(b)}$$

Von diesen Reaktionen verläuft (a) momentan, weshalb (b) zeitbestimmend wird; (b) ist daher die Reaktion, welche studiert worden ist, wobei das Verhältnis der Geschwindigkeiten in (I) und (II) durch Bestimmung der relativen Mengen der gebildeten α- und β-Isomeren ermittelt wurde.

---

[1]) Vortrag in der chemischen Gesellschaft zu Lund, den 19. September 1921.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 691 (1920).

Empirisch wurde folgende Beziehung gefunden:

$$\frac{d \ln \frac{k_\alpha}{k_\beta}}{dT} = \frac{d \ln \frac{c_\alpha}{c_\beta}}{dT}, \tag{1}$$

wo k_α und k_β die Abspaltungs-, c_α und c_β die Additionsgeschwindigkeiten bedeuten (ln = nat. Log.).

Im Anschluss an die Hypothese Marcelins[1]) von der kritischen Energie kann man unter gewissen wahrscheinlichen — übrigens experimentell prüfbaren — Annahmen die Gleichung (1) ableiten.

Untenstehende Bezeichnungen werden eingeführt:

		System A	System B
I	Kritische Energie	U_{I}	U_{I}
	Mittlere Energie	$\mathfrak{U}_{A_1}$	$\mathfrak{U}_B$
II	Kritische Energie	U_{II}	U_{II}
	Mittlere Energie	$\mathfrak{U}_{A_2}$	$\mathfrak{U}_B$

Die beiden Paare von Reaktionen, die zueinander im Umkehrbarkeitsverhältnis stehen, haben die gleiche kritische Energie (Marcelin). Die genannte Hypothese gibt die Gleichungen (2) bis (5):

$$\mathrm{I} \left\{ \begin{aligned} \frac{d \ln k_\alpha}{dT} &= \frac{U_{\mathrm{I}} - \mathfrak{U}_{A_1}}{R T^2} \;{}^{2)} && (2) \\ \frac{d \ln c_\alpha}{dT} &= \frac{U_{\mathrm{I}} - \mathfrak{U}_B}{R T^2} && (3) \end{aligned} \right.$$

$$\mathrm{II} \left\{ \begin{aligned} \frac{d \ln k_\beta}{dT} &= \frac{U_{\mathrm{II}} - \mathfrak{U}_{A_2}}{R T^2} && (4) \\ \frac{d \ln c_\beta}{dT} &= \frac{U_{\mathrm{II}} - \mathfrak{U}_B}{R T^2}. && (5) \end{aligned} \right.$$

Durch Subtraktion wird erhalten:

$$\frac{d \ln \frac{k_\alpha}{k_\beta}}{dT} = \frac{U_{\mathrm{I}} - U_{\mathrm{II}} - (\mathfrak{U}_{A_1} - \mathfrak{U}_{A_2})}{R T^2} \tag{6}$$

$$\frac{d \ln \frac{c_\alpha}{c_\beta}}{dT} = \frac{U_{\mathrm{I}} - U_{\mathrm{II}}}{R T^2}. \tag{7}$$

---

[1]) Ann. de Physique 3, 120 (1915). Siehe auch M. Trautz und andere Autoren.

[2]) $U - \mathfrak{U}$ bedeutet diejenige Energie, die pro Mol zugeführt werden muss, um die Moleküle „aktiv" zu machen, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur. $\mathfrak{U}$ ist auch dadurch definiert, dass der Unterschied zwischen der mittleren Energie zweier Systeme gleich der Energieänderung bei dem Übergang des einen in das andere ist.

Unter der Voraussetzung, dass die Klammer in (6) neben $U_I - U_{II}$ vernachlässigt werden kann, geben die Gleichungen (6) und (7) unmittelbar die empirische Gleichung (1).

Bei Chlorhydrinen hat man Anlass anzunehmen, dass der Unterschied der mittleren Energien sehr klein ist; jedenfalls deuten die in der Literatur befindlichen Werte für Verbrennungswärmen bei isomeren Alkoholen und Halogenalkylen darauf hin. Im allgemeinen wird man eine Relation vom Typus (I) finden, wenn U_I weit verschieden von U_{II} ist, d. h. $\frac{d \ln k_\alpha}{dT}$ weit verschieden von $\frac{d \ln k_\beta}{dT}$, oder da ein grösserer Wert des $\frac{d \ln k}{dT}$ gewöhnlicherweise einem kleineren k entspricht, wenn eine grössere Verschiedenheit zwischen den Koeffizienten k_α und k_β sich vorfindet[1]).

Bemerkung. Durch Anwendung der dynamischen Gleichgewichtsauffassung wird leicht gezeigt, dass die klassische Thermodynamik auch zu Gleichung (1) führt, wenn nur angenommen wird, dass die Wärmetönungen bei der Zersetzung der beiden Chlorhydrine gleich gross sind (eine Annahme, welche identisch ist mit $\mathfrak{U}_{A_1} = \mathfrak{U}_{A_2}$).

Michaels Regel.

Diese lautet: „Können zwei isomere oder alloisomere Verbindungen aus einer ungesättigten[2]) Verbindung gebildet werden, so entsteht ein direktes Verhältnis zwischen den relativen Mengen der gebildeten Additionsprodukte und den Geschwindigkeiten, mit welchen sie in die Ursubstanz zurückgeführt werden können."

Oder mit den gleichen Bezeichnungen wie oben:

$$\frac{k_\alpha}{k_\beta} = \frac{c_\alpha}{c_\beta}. \tag{8}$$

Doch, die Regel ist nicht so genau, wir schreiben:

$$\frac{k_\alpha}{k_\beta} : \frac{c_\alpha}{c_\beta} \tag{9}$$

= einer Zahl, nicht sehr verschieden von Eins.

---

1) Zum Beispiel bei den Glycerindichlorhydrinen, wo eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Regel Michaels (siehe unten) sich vorfindet.

2) „Ungesättigt" in weiterem Sinne.

Denken wir uns der Einfachhheit wegen die Energieverhältnisse so, dass Gleichung (1) exakt gültig ist ($\mathfrak{U}_{A_1} = \mathfrak{U}_{A_2}$), gibt diese durch Integration:

$$\frac{k_\alpha}{k_\beta} : \frac{c_\alpha}{c_\beta} = \text{konstant.} \tag{10}$$

Von dieser Konstante soll also gezeigt werden, dass sie eine kleine Zahl ist [wie in (9)].

Bei den Glycerinchlorhydrinen wurde gefunden:

	$\frac{k_\alpha}{k_\beta}$	$\frac{c_\alpha}{c_\beta}$	Verhältnis
0°	17·6	6·9	2·55
25°	13·8	5·7	2·4
40°	12·3	5·2	2·4

Die Konstante in (10) ist abhängig von den Konstanten in den integrierten Gleichungen (2), (4) der A-Systeme und (3), (5) der B-Systeme. Da jedes von diesen Gleichungspaaren für nahe verwandte Reaktionen gilt, kann man schon im voraus mit einer gewissen Sicherheit annehmen[1]), dass die Integrationskonstanten dieser Paare nahe gleich sind, eine Annahme, welche leicht und sicher für (2) und (4) geprüft werden kann, weil k_α und k_β mit genügender Sicherheit bestimmt sind. Auch für (3) und (5) ist eine annähernde Prüfung möglich.

Für verschiedene Temperaturen hat man:

	0°	25°	40°
k_α	0·435	11·05	62·0
k_β	0·0247	0·80	5·05

Werden (2) und (4) integriert und zuerst ein Mittel von $(U - \mathfrak{U})$ berechnet, resultiert für die Integrationskonstante:

	0°	25°	40°	Mittel
In (2)	38·08	38·05	38·07	38·07
In (4)	38·01	37·99	37·99	38·00

[1]) Lewis, M. Trautz.

Die Integrationskonstanten sind für die Abspaltungssysteme identisch[1]. Ist dasselbe der Fall bei den Additionssystemen kann man schreiben:

$$\ln \frac{c_\alpha}{c_\beta} = - \frac{U_{\rm I} - U_{\rm II}}{RT}, \tag{11}$$

weil der Unterschied zwischen den Integrationskonstanten in den integrierten Gleichungen (3) und (5) zu vernachlässigen ist. Aus den oben angeführten Werten für $\frac{c_\alpha}{c_\beta}$ berechnet man nach (11) für $(U_{\rm I} - U_{\rm II})$:

	0°	25°	40°	Mittel
$(U_{\rm I} - U_{\rm II})$	— 1050	— 1040	— 1030	— 1040[2]

Durch Integration von (7) wird nach gewöhnlichem Verfahren erhalten: zwischen 0—25°: — 1200; zwischen 25—40°: — 1100.

In Betracht der Unsicherheit in der $\frac{c_\alpha}{c_\beta}$-Bestimmung, muss die Übereinstimmung als gut betrachtet werden. Die Integrationskonstanten in den integrierten Gleichungen (3) und (5) sind somit gleich.

Die Diskussion der Möglichkeit, dass diese Betrachtungsweise erweitert werden kann zu anderen Fällen, wo Michaels Regel gültig ist, z. B. zu solchen, wo die Abspaltungs- und Additionssysteme nicht — soweit bekannt ist — in nachweisbarem Umkehrbarverhältnis zueinander stehen, mag zweckmässig aufgeschoben werden, bis mehr und genaueres experimentelles Material vorliegt[3].

Der hier gemachte Erklärungsversuch für die Gesetzmässigkeiten, die in Michaels Regel ihren Ausdruck finden, ist grundverschieden von demjenigen, welcher von Michael selbst gemacht ist. Dieser hat z. B. die allgemeine Gültigkeit der hier angewandten dynamischen Gleichgewichtsauffassung verneint.

[1] Holleman hat (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, z. B. 1920) Geschwindigkeitskoeffizienten bei Zersetzung von chlorsubstituierten Benzolen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und dabei Integrationskonstanten berechnet, welche bei nahe verwandten Isomeren oft nahe gleich sind.

[2] Die Berechnungen sind mit $R = 2{\cdot}00$ ausgeführt.

[3] Bei Chlorhydrinen und Chloraminen.

Bücherschau.

Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen und Mediziner von Hans Handovsky. Mit einem Anhang: Über die Verwendbarkeit kolloidchemischer Erfahrungen zur Aufklärung biologischer Probleme. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1922. 206 Seiten. Preis geh. M. 45.—.

Obschon auf dem Gebiete der physikalischen und der Kolloidchemie eine ganze Reihe speziellerer Werke für Biologen und Mediziner existieren, es sei nur an die mehr physikalisch-chemisch orientierten Bücher Höbers und Schades einerseits und die kolloidchemisch orientierten von Wo. Ostwald (in Oppenheimers Handbuch der Biochemie) und Bechhold andererseits erinnert, so fehlte noch immer ein kleineres Werk, das auch einem grösseren Kreise der so vielseitig interessierten Mediziner und Medizinstudierenden als Einführung in die Grundbegriffe der physikalischen Chemie und Kolloidchemie dienen konnte. Dieses Bedürfnis hat Handovsky, selbst Biologe und Mediziner, nunmehr in doppelter Hinsicht erfüllt, insofern er zu gleicher Zeit eine ziemlich konzentrierte Einführung in die physikalische Chemie mitgibt. Das ist sehr zu begrüssen, insofern die meisten Medizinstudierenden auch heute noch nicht durchgängig Zeit und günstige Gelegenheit haben, physikalische Chemie zu lernen, die sie doch in so vielen Fällen als dringend nötig empfinden. Andererseits auch, weil ohne sie volles Verständnis ihrer jüngeren Schwesterwissenschaft nicht erreicht wird. Naturgemäss ist bei dem gegebenen Umfang eines Leitfadens die physikalische Chemie äusserst zusammengedrängt und erfordert für den Anfänger recht genaue Lektüre, zumal einige nicht ganz einfache Erörterungen, z. B. über die Dissoziation der Ampholyten angestellt werden.

Das ganze Buch ist von dem Bestreben beherrscht, die Eigenschaften kolloiddisperser Systeme im engen Anschluss an die der molekulardispersen darzustellen; d. h. die Kolloidchemie aus der physikalischen Chemie heraus zu entwickeln. Den Ausgangspunkt des I. Kapitels bildet der allgemeine Begriff des dispersen Systems, wie ihn Wo. Ostwald geprägt hat, der dann zu den bekannten Abgrenzungen führt. Die iondispersen Systeme geben Gelegenheit, die Grundgesetze der verdünnten Lösungen, der Dissoziationstheorie und ihre kinetische Auffassung zu entwickeln. Dabei wird im Anschluss an Avogadros „molécule intégrante“ der allgemeine Ausdruck „physikalisches Molekül“ vorgeschlagen für alle Teilchengrössen von molekular- bis grobdispers. Es erscheint dem Referenten zweifelhaft, ob dieser Ausdruck glücklich gewählt ist.

Das II. Hauptkapitel befasst sich spezieller mit den kolloidchemischen Problemen und ihren physikalisch-chemischen Grundlagen, wobei die Aufgabe der Kolloidchemie so formuliert wird zu untersuchen, inwiefern die Grössenunterschiede der Moleküle von Stoffen im molekular- und kolloiddispersen Zustand von Einfluss auf die Stoffkonstanten sind. Die Entstehung disperser Systeme führt zur Besprechung der Vorgänge bei der Auflösung und der daran beteiligten Eigenschaften des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes, was dann zur Darstellung der Entstehung kolloider Systeme führt. Daran

schliessen sich die mechanischen und elektrischen Eigenschaften kolloider Systeme. Es sei bemerkt, dass die Berechnungen von S. 47 unsicher sind. Unter anderen wird auch die Dissoziation der Ampholyten in der von L. Michaelis gegebenen Form behandelt, die dann später bei Besprechung der kolloiden Zustandsänderungen auf die elektrochemischen Gesichtspunkte der Chemie der Eiweisskörper, wie sie besonders Wo. Pauli entwickelt hat, angewandt werden. Die recht originellen Flockungsschemata (Abb. 12, 16 und 17) sollten etwas eingehender erklärt sein, da sie so nicht ohne weiteres, wie Referent aus Fragen von Praktikanten hörte, verständlich sind. Dem gallertigen Zustand ist ein besonderer Abschnitt gewidmet. Besonders originell und wertvoll ist der Anhang über die Anwendbarkeit kolloidchemischer Erfahrungen zur Aufklärung biologischer Probleme, der eine kolloidchemische Analyse des Protoplasmas und der Zelle gibt. Der Ausdruck Reaktionsfähigkeit auf S. 18 ist in diesem Zusammenhang nicht streng richtig, S. 9 muss es Rohrzucker (statt Traubenzucker) heissen. *A. Kuhn.*

Atombau und Spektrallinien von A. Sommerfeld. Dritte umgearbeitete Auflage. 764 Seiten. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1922. Preis geh. M. 300.—, geb. M. 375.— freibleibend.

Da über die früheren Auflagen schon in dieser Zeitschrift berichtet worden ist [97, 508 (1921)], kann sich die Rezension auf die Änderungen gegenüber der zweiten Auflage beschränken. Das Buch hat um ein Drittel an Umfang gewonnen, trotzdem verschiedene Streichungen (Betrachtungen über Molekülmodelle, Atomvolumen usw.) vorgenommen sind. Ausgebaut sind vor allem die Betrachtungen über allgemeine Serienspektren und Bandenspektren, denen je ein neues Kapitel (VI. und VII.) gewidmet ist. Im einzelnen wäre folgendes hervorzuheben:

Zu Kapitel I, vorbereitende Tatsachen: Hier sind in den Rahmen der allgemeinen Erscheinungen der Elektroatomistik bereits die wichtigsten Quantengesetze über den Einfluss der Strahlung auf das Atom eingefügt: das Einsteinsche $h\nu$-Gesetz über die Beziehung zwischen der kinetischen Energie eines lichtelektrisch abgetrennten Elektrons und der anregenden Schwingungszahl, sowie die Bohrsche $h\nu$-Beziehung für die Energiedifferenzen im Atom. Kapitel II, das natürliche System der Elemente, enthält, teilweise aus den „Zusätzen“ der früheren Auflagen übernommen, ausführlichere Betrachtungen über Kernphysik (§ 5 und 6), bei denen das Astonsche Material schon verwertet ist. Für den Physikochemiker wird hier vielleicht von Interesse sein die aus Massendefekten und experimentellen Stabilitätsdaten erschlossene Gegenüberstellung des aus vier *H*-Atomen und zwei Elektronen gebildeten *He*-Kernes, der eine exotherme Verbindung mit einer Bindungswärme von etwa $6 \cdot 10^9$ grossen Kalorien darstellt (Harkins & Wilson, Lenz) und des *Al*-Kernes, der nach den Rutherfordschen Zertrümmerungsexperimenten eine (allerdings bedeutend schwächer) endotherme Verbindung sein muss. Neu sind vor allem die von L. Meitner übernommenen Bemerkungen über das Auftreten von α'-Teilchen im Kern. Im letzten Paragraphen dieses Kapitels, der das periodische System behandelt und auf Atomvolumkurven, denen Ionenvolumkurven zur Seite gestellt werden, und ähnliche komplexe Eigenschaften der Atome vielleicht immer noch etwas zu grossen Wert legt, empfindet man es, wie auch an anderen Stellen des Buches, als ein unglückliches Zusammentreffen, dass der Druck dieser Auflage abgeschlossen wurde, kurz bevor die genaueren Ergebnisse Bohrs über die Quantenzahlen der einzelnen Elektronen in den Atomen des periodischen Systems veröffentlicht wurden, die durch den tieferen Einblick, den sie in die Gründe des Auftretens neuer Perioden sowie der „Einschiebungen“

in den späteren Perioden gewähren, von dem Atomchemiker jetzt schon kaum mehr entbehrt werden können.

Zum III. Kapitel (Röntgentpektren) sind im Anhang Tafeln der zur Zeit röntgenographisch erforschten Kristallstrukturen gegeben, die sicher willkommen sein werden. Kapitel IV, das jetzt allein der Quantentheorie des Wasserstoffatoms gewidmet ist, geht, vielleicht pädagogisch richtig, immer noch von der „naiven“ Behandlung eines entarteten Systems durch (nicht eindeutige) Quantelung jedes Freiheitsgrades aus. Trotz seiner gedanklichen Schwierigkeiten hätte aber hier doch vielleicht schon die Bohrsche Methode, die, im Zusammenhang mit dem Korrespondenzprinzip, nicht von den Freiheitsgraden, sondern von den „Fundamentalschwingungszahlen“ eines Systems ausgeht, stärker im Text berücksichtigt werden sollen; dass das Korrespondenzprinzip, wenn auch durch neue Anwendungen illustriert, auch in dieser dritten Auflage nur unter den Zusätzen figuriert, dürfte überhaupt von manchen als eine gewisse Einseitigkeit des Buches empfunden werden[1]).

Eine ausführlichere Darstellung hat dagegen diesmal im Text die Adiabatenhypothese gefunden (im V. Kapitel, Wellentheorie und Quantentheorie). An dem historischen Beispiel des verkürzten Pendels und einigen Anwendungen auf das Wasserstoffatom werden besonders Folgerungen einer aus der Adiabatenhypothese abgeleiteten Energiegleichung demonstriert. Der automatische Zusammenhang der Adiabatenhypothese mit den allgemeinen Quantenbedingungen bei bedingt periodischen System nach Burgers wird in einem neuen Zusatz entwickelt.

Der Theorie der allgemeinen Serienspektren ist jetzt ein eigenes, sehr ausführliches Kapitel gewidmet. Bei den Alkalispektren ist hier in den S-Termen die aus verschiedenen Missverständnissen entstandene Laufzahl $m + 1/_2$ durch eine ganzzahlige ersetzt, die von 1 an (im P-Term von 2 an usw.) läuft; die Möglichkeit einer anderen Zählung ist nur gelegentlich angedeutet. Hier tritt ein Gegensatz zutage zwischen dem phänomenologischen Standpunkt Sommerfelds, der im Nenner der meisten Serienterme zu den Laufzahlen positive Konstanten hinzufügt und diese durch eine ad hoc postulierte zusätzliche abstossende Wirkung des Atomrumpfes auf das äussere Elektron erklärt, und dem mehr analytischen Standpunkt Bohrs, dessen Gesamtquantenzahlen immer grösser sind als die Rydbergschen Nenner, was mit einem auch mechanisch plausiblen Eindringen der Valenzelektronen in den Atomrumpf und, im Aussenraum, mit einer zusätzlichen influenzartigen Anziehungs-Kraft auf das Elektron in Zusammenhang gebracht wird. Durch die Bohrschen Quantenzahlen würde auch der im § 4 des Kapitels hervorgerufene Sprung beim Übergang von den Röntgenspektren zu den Serienspektren (nach Kossel) vermieden. Eine schöne Zusammenfassung der Ergebnisse über Anregung von Linien und Ionisierung durch Elektronenstoss (Franck), sowie durch Strahlung (Füchtbauer) findet sich im § 3. Der Rest des Kapitels (§ 5, 6, 7, Nachtrag, der sich mit den multiplen Linien und Termen sowie besonders dem anomalen Zeemanneffekt sehr ausführlich beschäftigt, wird logisch beherrscht durch das Auftreten einer dritten Quantenzahl für die normalen und angeregten Zustände des Atoms, von Sommerfeld als „innere Quantenzahl“ bezeichnet, von Landé als Gesamtimpuls des Atoms gedeutet. Die bis vor kurzem noch kaum zu beherrschenden Gesetzmässigkeiten, besonders des anomalen Zeemanneffektes werden hier nicht nur in einheitlichen Darstel-

[1]) Als Ergänzung des Sommerfeldschen Buches in dieser Richtung kann vielleicht ausser den Bohrschen Originalarbeiten ihre gedrängte Zusammenfassung in einem Büchlein von A. Landé dienen (Fortschritte der Quantentheorie, Th. Steinkopff, Leipzig 1922).

lungen, unter Zuhilfenahme ganzzahliger Parameter (Quantenzahlen) geordnet, sondern es wird auch im Nachtrag zu diesem Kapitel jene auf Grund weniger Hypothesen gewonnene einheitliche Erklärung aller dieser Phänomene entwickelt, die wir dem jungen Heisenberg verdanken, und die der Verf. als reell nimmt, obgleich ihren in der Tat überraschenden phänomenologischen Zusammenhängen doch gewisse innere Unwahrscheinlichkeiten entgegenstehen, die noch zu andersartigen Versuchen auffordern.

In der Theorie der Bandenspektren nach Bjerrum, Schwarzschild, Heurlinger, Lenz (Kapitel VII), die sich in der bekannten Weise auf der Quantelung der Molekülrotationen, der Schwingungen der Kerne gegeneinander, und der Elektronenbahnen aufbaut, ist vielleicht die Besprechung des Zusammenhanges zwischen Viellinienspektrum und Bandenspektrum (§ 5) von besonderem Interesse, dessen Erklärung in dem — thermisch bedingten — Ausfallen der höheren Rotationsstufen bei den „leichten" Molekülen H_2 und He_2 gefunden wird, also nur auf Intensitätsunterschieden beruht. § 7 behandelt die Sprünge in „offene Bahnen" und das ungelöste Problem der Bremsstrahlung.

Die Theorie der Feinstruktur ist diesmal an den Schluss des Ganzen gestellt und durch einen Paragraphen über die allgemeine Systematik der Röntgenspektren nach Smekal, de Coster, Wentzel bereichert.

Im Anhang wäre noch eine Erweiterung der Theorie der Hamiltonschen Gleichungen zu erwähnen, indem die allgemeinsten diesen Gleichungen genügenden Variabeln eines mechanischen Systems durch Einführung des Begriffes der Berührungstransformation definiert werden.

Alles in allem dürfte auch diese neue Auflage, trotzdem sie zum Teil mit der vertieften Auffassungsweise Bohrs kollidiert und somit für eine an Bohrschen Arbeiten geschulte Physikergeneration augenblicklich nicht mehr das Standardwerk der Atom- und Spektraltheorie bedeuten kann, für jeden Atomphysiker eine Fülle neuer Anregungen und Einblicke bieten. Die Darstellung ist, wie in den früheren Auflagen, überall klar und lebendig. *W. Schottky.*

Anleitung zur qualitativen Analyse von Schmidt-Gadamer. Neunte Auflage. 112 Seiten. J. Springer, Berlin. Preis M. 45.—.

Nachdem in einer Einleitung das analytisch Wichtige aus der physikalischen Chemie (Ionen, Massenwirkung, Kolloide) abgehandelt ist, kommen die wichtigsten Identitätsreaktionen der Kationen und Anionen. Anschliessend ein Kapitel über Aufschluss und die Trennungen im üblichen Gang. Im Anhang werden die selteneren Elemente behandelt. Der Verf. wird durch die Erweiterung der physikalisch-chemischen Grundlagen den neueren Anschauungen gerecht. Es wäre zu begrüssen gewesen, wenn gleichzeitig, etwa in Form einer Tabelle, einiges über die Genauigkeit der Nachweise mitgeteilt worden wäre. Das wäre gleichzeitig eine zweckmässige Überleitung zur Mikroanalyse, ohne die ja ein qualitatives Arbeiten für Fortgeschrittenere überhaupt nicht mehr denkbar ist. Der wichtige Aluminiumnachweis als Alizarinlack und die ausgezeichnete Xanthogenatreaktion auf Molybdän hätten vielleicht mit Aufnahme finden können. Im Widerspruch mit einer quantitativen Bestimmungsmethode des Zinks aus $^1/_{300}$ norm. HCl-Lösung stehen die Angaben über die Fällung des Zinks als ZnS (S. 27). Noch bei einer Menge von 0·2 g ZnO ist die Fällung dann quantitativ. *M. Kröger.*

Stereometrie von K. Rohn. Universitäts-Verlag von Robert Noske, Borna-Leipzig 1922. 188 Seiten. Preis geb. M. 150.—.

Die nachgelassene Schrift des vor zwei Jahren verstorbenen Leipziger Mathematikers wendet sich in erster Linie an die Studierenden und Lehrer der Mathematik. Ihnen wollte der Verf. zeigen, wie reizvoll auch die Gegenstände des stereometrischen Schulunterrichts sein können, wenn man sie richtig zu betrachten versteht. Dabei wollte er die Fähigkeit zum anschaulichen Erfassen in drei Dimensionen fördern, eine Fähigkeit, die ihm selbst viele seiner eigenen geometrischen Untersuchungen und Entdeckungen erst ermöglichte, die aber — zum Schaden unserer Allgemeinbildung — von unseren Schulen wenig ausgebildet wird. So schrieb er dieses Buch fast ohne Formeln, zeichnete aber um so mehr wohl durchdachte Figuren dazu (die Wiedergabe im Druck ist gut ausgefallen) und stattete es mit einer Fülle z. T. ganz neuartiger Aufgaben aus. Felix Klein hat dem Buche ein Geleitwort mitgegeben. Es schliesst mit den Worten: „Also ein für ausgedehnte Kreise überaus nützliches Buch, dem weiteste Verbreitung zu wünschen ist.“ *F. L.*

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 197: G. Desargues (1639) „Erster Entwurf eines Versuchs über die Ergebnisse des Zusammentreffens eines Kegels mit einer Ebene“ (Übersetzer: M. Zacharias). 87 Seiten. Preis M. 30.—. Nr. 201: Archimedes „Über Spiralen“ (Übersetzer: A. Czwalina-Allenstein). 71 Seiten. Preis M. 24.—. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1922.

Aus den beiden Bändchen kann man mehr Menschheitsgeschichte lernen, als aus manchem dicken Schmöker, voll Haupt- und Staatsaktionen mit trefflichen pragmatischen Maximen. Wer das Wunder der Renaissance, die Kulturentwicklung in bewusstem Anschluss an ferne Vergangenheit verstehen will, muss auch die Vererbung des mathematischen Gedankenganges vorurteilsfrei betrachten. Man sollte die beiden zufällig (oder war es kein Zufall?) gleichzeitig erscheinenden Hefte auch zusammen lesen und mit ihnen noch die discorsi des Galilei (in Heft 11, 24, 25 derselben Sammlung). In den „Spiralen“ werden die Tangenten und der Flächeninhalt der sogenannten Archimedischen Spiralen bestimmt; ein Problem der Differential- und eines der Integralrechnung wird also gelöst, zwar äusserlich in geometrischer Form ohne die uns geläufigen Symbole der Analysis, aber durch Abschätzungen und Grenzübergänge mit einer erst von den Mathematikern des 19. Jahrhunderts übertroffenen Strenge. Die fast zwei Jahrtausende jüngere Schrift von Desargues gehört zu den ersten geometrischen Arbeiten, die wesentliche Fortschritte über die Antike hinaus machen. Hier erscheinen erstmalig die Vorstellung der unendlich fernen Geraden und die projektive Verwandtschaft. Das Bewusstsein Neues zu schaffen zeigt sich äusserlich in der Freude am Einführen neuer Bezeichnungsweisen, aber in seiner mathematischen Grundauffassung steht Desargues der Antike viel näher, als etwa der Gegenwart. Die Übersetzer haben die langatmigen Bezeichnungen für die Proportionen durch die uns geläufige Formelsprache ersetzt und uns die beiden Werke dadurch näher gebracht, ohne deren Zeitcharakter zu beeinträchtigen. *F. L.*
